ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

164. BAND, 5. HEFT

MIT 16 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1933 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Mai 1933

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

M. Andauer und *E. Lange*, Verdünnungswärmen von $KClO_3$ und $KClO_4$ in grosser Verdünnung bei 15° C und 25° C.

R. Signer und *H. Gross*, Über die Strömungsdoppelbrechung verdünnter Lösungen der Molekülkolloide. 83. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 4. 33.)

Otto Schmidt, Die aktiven Stellen des typischen Hydrierungskatalysators. 5. Mitteilung über Reaktionsmechanismus.

A. Ratner, *P. Tolmatscheff* und *A. Polessitsky*, Bemerkungen zur Abhandlung von Herren H. Käding, R. Mumbrauer und N. Riehl: „Über die Gesetzmässigkeiten bei isomorpher Abscheidung kleiner Substanzmengen mit kristallisierenden Salzen." (Eingegangen am 3. 4. 33.)

Fortsetzung 3. Umschlagseite

Über den Zerfall des Ozons in wässeriger Lösung.

Von

K. Sennewald.

(Aus dem Chemischen Institut der Bergakademie Clausthal.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 2. 33.)

Es wird die Geschwindigkeit und die Reaktionsordnung der Ozonzersetzung in wässeriger Lösung und deren Abhängigkeit vom p_H und vom Salzgehalt der Lösung bei 0° bestimmt. Die sich ergebenden Gesetzmässigkeiten werden diskutiert.

Nachdem feststand, dass die Geschwindigkeit des Ozonzerfalls in wässeriger Lösung mit dem p_H ansteigt[1]), und dass durch starke Laugen eine praktisch vollkommene Zersetzung von Ozon stattfindet, war beim quantitativen Verfolgen der Reaktion von Knallsäure bzw. ihrer Alkalisalze mit Ozon, die in wässeriger, zum Teil alkalischer Lösung ausgeführt werden musste, die genaue Kenntnis der Grösse der Selbstzersetzung des Ozons in ihrer Abhängigkeit vom p_H Voraussetzung. Die wenigen darüber vorhandenen Daten erwiesen sich als unzureichend, zum Teil als unzutreffend.

So muss der Befund von J. K. H. Inglis[2]), dass beim Durchleiten von ozonisiertem Sauerstoff durch Wasser eine Abnahme des Ozongehalts eintritt, auf einem Irrtum beruhen. Ebensowenig gibt die Feststellung von Manchot und Kampschulte[3]), dass beim Durchleiten von $^1/_2$- bis 1%igem Ozon durch 15%ige Kalilauge der grösste Teil des Ozons unzersetzt passiert, die tatsächlichen Verhältnisse wieder. Vielmehr dürfte das Ergebnis durch mangelhafte Mischung von Gas und Flüssigkeit zustande gekommen sein.

Aber auch die quantitativen Angaben über die Geschwindigkeit und Reaktionsordnung der Ozonzersetzung in saurer und alkalischer Lösung von Rothmund und Burgstaller (loc. cit.), die Messungen bei 0° in 0·01, 0·0005 und 0·0001 norm. H_2SO_4 und in 0·005, 0·001, 0·0005, 0·0001 und 0·00002 norm. Na_2CO_3 in verschlossenen Glasgefässen ausführten, hielten einer Nachprüfung im alkalischen Gebiet nicht stand, was sich wohl dadurch erklärt, dass hierzu verdünnte Ozonlösungen verwendet wurden. Ihre Feststellung, dass der in saurem Medium dimolekulare Ozonzerfall mit steigender Alkalität von einer monomolekularen Reaktion überlagert wird, erwies sich als irrig.

---

[1]) V. Rothmund und A. Burgstaller, Monatsh. Ch. **34**, 665. 1913. [2]) J. K. H. Inglis, J. chem. Soc. London **83**, 1010. 1903. [3]) Manchot und Kampschulte, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4984. 1907.

Es war daher nötig, die Geschwindigkeit und damit die Reaktionsordnung des Ozonzerfalls in wässeriger Lösung in ihrer Abhängigkeit von den zwei wesentlichsten Variationen des Lösungsmittels, nämlich vom p_H und vom Salzgehalt, dessen Einfluss bisher überhaupt unbekannt war, festzulegen.

A. Abhängigkeit des Ozonzerfalls vom p_H der Lösung.

Die Kenntnis der Geschwindigkeit des Ozonzerfalls in wässeriger Lösung ist besonders für die Bedingungen wichtig, unter denen sie die Grössenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit mit ungesättigten Verbindungen erreicht. Wir beschränkten uns daher auf Messungen, die sich vom schwach sauren bis ins stark alkalische Gebiet erstreckten. Als Lösungsmittel wurden Pufferlösungen von abgestuften p_H verwendet, in denen die Abnahme des Ozons bei 0° gemessen wurde, und zwar waren die Absolutwerte der Zersetzungsgeschwindigkeit nur bis zum p_H 8 messbar, für p_H 9 bis 13 mussten wir uns wegen ihrer Grösse mit relativen Zahlen für die Zersetzungswirkung des Lösungsmittels begnügen.

I. Messungen im p_H-Bereich 5·29 bis 8[1]).

Die hier verwendeten Lösungsmittel waren: Monophosphat—Biphosphat-Puffer nach Sörensen (im folgenden „Phosphatpuffer") für p_H 5·29, 6, 7 und 8; Borax—Monophosphat-Puffer nach Kolthoff (im folgenden „Boratpuffer") für p_H 6, 7 und 8[2]).

Methodik. Zur Herstellung der Lösungen wurde ozonisierter Sauerstoff (etwa 7 Volumproz. O_3) 15 bis 20 Minuten mit einer Geschwindigkeit von 0·25 Liter/sec durch 130 cm³ Lösungsflüssigkeit geleitet, wobei sich die letztere in einem durch Eiswasser auf 0° gekühltem, etwa 20 cm langem, 170 cm fassendem Gefäss befand, durch dessen am Boden befindliche Glasfilterplatte (Schott Nr. 6 b G 3) das Gas in feiner Verteilung eintrat. Hierdurch wurde Temperatureinstellung und ziemlich gleichmässig hohe Sättigung der Lösung schnell erreicht, so dass die Anfangskonzentrationen an Ozon nur zwischen 1·13 bis 1·33 Millimol/Liter schwankten. Diese Lösungen wurden dann in auf 0° vorgekühlte Erlenmeyer von 150 cm³ Inhalt gegossen, in denen

[1]) Sämtliche p_H-Angaben entsprechen nicht dem p_H bei 0°, sondern dem bei 18° bis 25° je nach Angabe der verschiedenen Autoren. Das tatsächliche p_H bei 0° dürfte nach dem durchschnittlichen Temperaturkoeffizienten der Pufferlösungen von 0·01 um 0·2 tiefer liegen. [2]) Siehe J. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindikatoren, Julius Springer, Berlin 1926.

bei dieser Temperatur der Verlauf der Ozonzersetzung zunächst ohne Berücksichtigung des Diffusionsverlustes verfolgt wurde, in der Art, dass der Ozongehalt von Zeit zu Zeit in entnommenen Proben titrimetrisch bestimmt wurde. Bei jedem untersuchten p_H wurden sieben bis zwölf Ozonlösungen in ihrem Konzentrationsabfall mit durchschnittlich fünf Ozonbestimmungen festgelegt.

Die Gehaltsbestimmungen wurden nach den Angaben von TREADWELL[1]) ausgeführt: Durch Umsetzen mit neutraler KJ-Lösung und Titration des in angesäuertem Zustand vorhandenen Jods mit $^1/_{100}$ norm. $Na_2S_2O_3$. So weit das p_H der Lösungen unter 7 lag, wurde nach dem Vorschlag von ROTHMUND und BURGSTALLER der KJ-Lösung zunächst 20 cm³ $^1/_5$ norm. Na_2CO_3 zugesetzt.

Die Probeentnahme geschah so, dass aus den Erlenmeyern jeweils 20 cm³ in eine mit einem doppelt durchbohrten, paraffinierten Gummistopfen aufgesetzte Pipette gedrückt wurden, nachdem sich herausgestellt hatte, dass beim einfachen Pipettieren durch das Saugvakuum immer eine geringe Ozongehaltsabnahme der Probe in der Grössenordnung von 0·1 bis 0·2 cm³ $^1/_{100}$ norm. $Na_2S_2O_3$ eintrat.

Auswertung. Zur gemeinsamen Auswertung wurden für jedes p_H die Ergebnisse der einzelnen Lösungen, deren Anfangskonzentration in den oben angegebenen Grenzen schwankte, so graphisch aufgetragen, dass ihr Anfangspunkt einheitlich bei 1·25 Millimol/Liter liegt. In dieser Form legen wir unsere Versuchsergebnisse in den Fig. 1 (p_H 5·29, 7 und 8) und Fig. 2 (p_H 6 und 8) vor, um die platzraubende Einzelaufführung des Zahlenmaterials zu vermeiden. Wie die Figuren zeigen, liess sich bei jedem p_H aus den Messergebnissen leicht eine Kurve zeichnen.

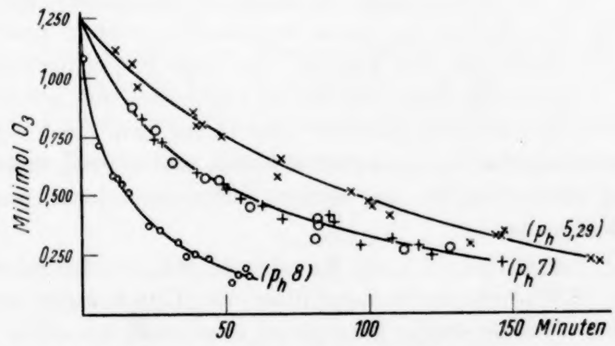


Fig. 1. Abnahme der Ozonkonzentration in Pufferlösungen bei 0°. + Resultate in Phosphatpufferlösungen; ○ Resultate in Boratpufferlösungen.

[1]) F. P. TREADWELL, Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1923.

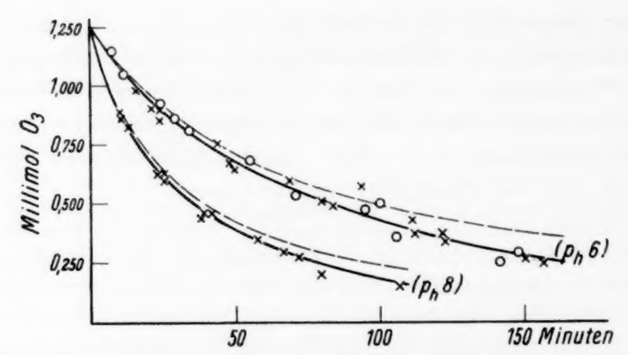


Fig. 2. Abnahme der Ozonkonzentration in Pufferlösungen bei 0°. + Resultate in Phosphatpufferlösungen; ○ Resultate in Boratpufferlösungen; --- korrigierte Zerfallskurven.

Aus der Übereinstimmung der Werte für Borat- und Phosphatpuffer beim p_H 6 wie beim p_H 7 (Fig. 1 und 2) geht hervor, dass hier die Unterschiede der Zersetzungsgeschwindigkeit von p_H zu p_H auch nicht teilweise in individuellen Wirkungen der Puffersubstanz, sondern tatsächlich nur in der Differenz der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration begründet sind. Dagegen zeigt die bei p_H 8 auftretende Verschiedenheit der Kurven für Boratpuffer einerseits und Phosphatpuffer andererseits, dass mindestens bei einer der beiden Lösungen zur p_H-Wirkung noch eine individuelle Wirkung der Puffersubstanz kommt. Wie weiter unten gezeigt wird, liegt die Abweichung beim Boratpuffer: Borat beschleunigt in alkalischer Lösung die Ozonzersetzung!

Um die Absolutwerte der Ozonzersetzung in den Pufferlösungen zu erhalten, bedürfen die Kurven jedoch noch einer Korrektur, denn die durch die veranschaulichte Konzentrationsabnahme wird nicht allein durch den Zerfall des Ozons verursacht, sondern auch durch Diffusion des Ozons aus der Lösung. Der vom Konzentrationsabfall in Abzug zu bringende Diffusionsverlust ergibt sich aus der Differenz der „Zersetzungsgeschwindigkeiten" des Ozons, wie sie im gleichen Lösungsmittel einmal nach unserer Methode und einmal nach Rothmund und Burgstaller, bei denen Diffusionsverluste unmöglich waren, erhalten werden.

In Fig. 3 stellt Kurve 1 die Mittelwerte der von den letzteren in 0·01 norm. H_2SO_4 erhaltenen Ergebnisse dar; Kurve 2 gibt unsere in vier Messungen immer wieder ganz gleich erhaltenen Resultate wieder, und Kurve 3 schliesslich stellt in ihrem ausgezogenen Teil den Anfang der reinen Diffusionskurve als Differenz von Kurve 1 und 2 dar, die für niedrigere Konzentrationen in logarithmischem Abfall gestrichelt weitergeführt worden ist.

Als mittlere Korrekturgrösse für den Diffusionsverlust wurde die Abnahme des Ozongehalts in dem Konzentrationsgebiet von 0·8 und 0·5 Millimol/Liter in Höhe von 0·3 Millimol/570 Minuten (Fig. 3) angewandt, und zwar deswegen, weil dieses Gebiet bei fast allen Zerfallskurven in der Hälfte der Gesamtzersetzungszeit überschritten wird.

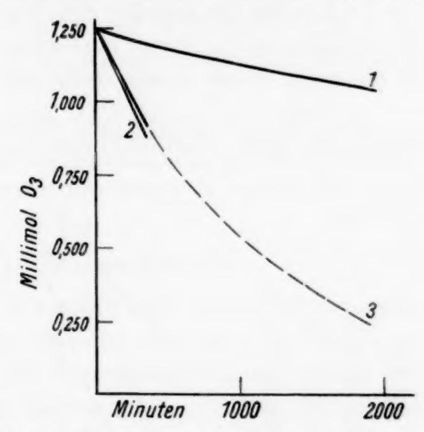


Fig. 3. Bestimmung des Diffusionsverlustes (Kurve 3). Kurve 1 und 2: Abnahme der Ozonkonzentration in 0·01 norm. H_2SO_4 nach ROTHMUND und BURGSTALLER bzw. nach SENNEWALD.

Auch die „korrigierten" Zerfallskurven, deren Wiedergabe nur für p_H 6 und 8 in Fig. 2 erfolgt ist, sonst aber zugunsten der Übersichtlichkeit unterlassen wurde, besitzen natürlich infolge dieser Vereinfachung noch eine gewisse Fehlerhaftigkeit. Sie ist aber vertretbar einmal, weil der Fehler im höheren Konzentrationsgebiet negativ und im niedrigeren positiv ist und sich daher bei der zur Berechnung der Zerfallskonstanten vorgenommenen Ablesung der Halbwertszeiten zum Teil kompensiert, zum anderen aber besonders deswegen, weil bei den untersuchten Pufferlösungen die Abnahme der Ozonkonzentration durch Diffusion im Durchschnitt nur 8 % der Abnahme durch Zersetzung entspricht. Eine durch die Vereinfachung bedingte Abweichung des Korrektionswertes vom wirklichen in Höhe von 10 bis 20 % kann sich also höchstens zu 1 bis 2 % bei der Zersetzungsgeschwindigkeit bemerkbar machen.

Reaktionsordnung. Die Berechnung der Reaktionskonstante k des Ozonzerfalls ist in Tabelle 1 auf Grund der für die Anfangskonzentrationen C_a aus den korrigierten Zerfallskurven abgelesenen Halbwertszeiten T nach der Beziehung $k_2 = \frac{1}{T \cdot C_a}$ durchgeführt worden.

Tabelle 1.

	p_H 5·29		p_H 6		p_H 7		p_H 8 [Phosphatpuffer]		p_H 8 [Boratpuffer]	
C_a	T	k_2	T	k_2	T	k_2	T	k_2	T	k_2
1·250	78	10·3	64	12·5	41	19·5	25	32·1	11·5	69·5
1·000	91	11·0	80	12·5	53	18·9	31·5	31·8	15·5	64·5
0·750	105	12·7	105	12·7	72	18·5	41	32·2	20	67·0
0·500	125	16·0	125	16·0	105	19·1	61	33	27·5	72·5

Wie die allgemeine Konstanz für k_2 zeigt, wird die Geschwindigkeit des Ozonzerfalls in wässeriger Lösung unabhängig vom p_H von einem dimolekularen Vorgang bestimmt, ein Resultat, das sich übrigens auch schon bei den aus den unkorrigierten Kurven berechneten Werten mit steigendem p_H immer eindeutiger anzeigt, da der Diffusionseinfluss in gleichem Sinne immer mehr zurücktritt.

Die Werte für $C_a = 500$ fallen etwas heraus, einmal wegen der sich hier am meisten bemerkbar machenden Vereinfachung der Diffusionskorrektur, weiterhin aber auch wegen der unvermeidlichen Fehlerhaftigkeit der Ozonbestimmungen bei so niedrigen Konzentrationen. Das Schwergewicht der Messungen liegt überall auf den drei ersten Zahlen für k_2, die 70% des Konzentrationsabfalls (1·250 — 0·375 Millimol/Liter) umfassen. Ihre Konstanz ist entscheidend.

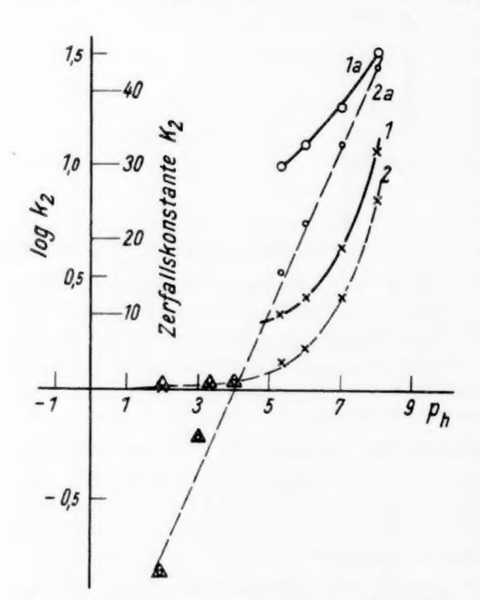


Fig. 4. p_H-Abhängigkeit der Zerfallskonstanten. Kurve 1 und 2: Abhängigkeit in Pufferlösungen bzw. salzfreier Lösung. Kurve 1a und 2a: p_H-Abhängigkeit des Logarithmus der Zerfallskonstanten. △ Werte von Rothmund und Burgstaller.

Geschwindigkeit. Das gesetzmässige Ansteigen der in den Pufferlösungen ermittelten Zerfallskonstanten und damit der Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons mit dem p_H gibt Fig. 4, Kurve 1, wieder. Die annähernd geradlinige Kurve 1a, die durch Abtragen von Logarithmus k_2 gegen p_H zustande gekommen ist, zeigt, dass das Ansteigen ungefähr logarithmisch vor sich geht.

Reaktionsmechanismus. Da auf Grund der logarithmischen Gesetzmässigkeit, die nach Berücksichtigung des Salzeinflusses (siehe unter Abschn. B) ganz eindeutig ist (Kurven 2, Fig. 4), die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons umgekehrt proportional der $H^{\cdot}$-Konzentration ist, lässt sich über den Reaktionsmechanismus in wässeriger Lösung vermuten, dass er über eine sauer reagierende Verbindung des Ozons mit Wasser führt. Denn für eine solche wäre eine reziproke Abhängigkeit von der $H^{\cdot}$-Konzentration beispielsweise nach $[HO_4']$

$= K \cdot \frac{[H_2O_4]}{H^{\cdot}}$ zu erwarten. Diesen Folgerungen, die eine Stütze der von vielen Autoren[1]) zum Ausdruck gebrachten Vermutung über Säureanhydrideigenschaften des Ozons bedeuten würden, stehen allerdings die Befunde von GRÄFENBERG (loc. cit.) und MANCHOT[2]) gegenüber, die keine Leitfähigkeitsvermehrung von Wasser durch Ozon feststellen konnten.

Dafür, dass im Wasser ein anderer Zerfallsmechanismus als im Gaszustand besteht, spricht auch die grosse Differenz der Zerfallskonstanten, die im Gas[3]) die Grössenordnung $2 \cdot 10^{-6}$ (bei 17°), in destilliertem Wasser die von 4·8 (bei 0°) hat (siehe unter Abschnitt B).

II. Messungen im p_H-Bereich 9 bis 13.

In Lösungsmitteln von höherem p_H als 8 wird die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons so gross, dass ihre Messung unmöglich ist. Nachdem für Ozonisierungen die Kenntnis der Zersetzungswirkung gerade solcher Lösungsmittel von praktischer Bedeutung ist, führten wir relative Messungen dieser Grösse aus. Zu diesem Zweck wurde der Ozongehalt eines unter gleichen elektrischen Bedingungen ozonisierten Sauerstoffstromes von 350 cm³/min (etwa 7 Volumproz. O_3) einmal direkt bestimmt und einmal, nachdem er — durch die Glasfilterplatte des eingangs beschriebenen Sättigungsgefässes eintretend — durch 100 cm³ Pufferlösung von 0° geperlt war. Die Messungen beschränkten sich wieder auf Borat- und Phosphatpuffer, um die Resultate mit denen unter Abschn. A I in Beziehung setzen zu können. So konnte allerdings für p_H 9 und 10 nur Borat-, für p_H 11 und 12 nur Phosphatpuffer verwendet werden.

Der Gehalt des Gases an Ozon wurde bestimmt durch die Menge des Jods (in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$), die das Gas bei 1 Minute langem Einleiten in KJ-Lösung, die dabei kräftig geschüttelt wurde, ausschied. In dieser Form findet er sich in Tabelle 2, Spalte 2, während Spalte 3 die entsprechenden Werte nach dem Passieren der in Spalte 1 angegebenen p_H-Lösungen enthält.

Boratwirkung. In der Tabelle zeigt die beim p_H 10 mit Boratpuffer erhaltene Zersetzung eine anormale Höhe, sowohl im Vergleich mit dem beim nächst niedrigerem p_H 9 wie auch mit den bei den nächst höheren p_H 10, 12 und 13 mit Phosphatpuffer bzw. Lauge erhaltenen Werten. Das bedeutet, dass das Resultat beim Boratpuffer nicht allein auf die p_H-Wirkung, sondern vorzugsweise auf eine

[1]) BACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 1507. 1900. **35**, 3424. 1902. LUTHER und INGLIS, Z. physikal. Ch. **43**, 203. 1903. GRÄFENBERG, Z. anorg. Ch. **36**, 355. 1903. MANCHOT und KAMPSCHULTE, loc. cit. u. a. [2]) MANCHOT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 471. 1908. [3]) WARBURG, Ann. Physik (4) **9**, 1286. 1902.

Tabelle 2.

p_H	Ozongehalt vor Passieren d. Pufferlösung	Ozongehalt nach Passieren d. Pufferlösung	Zersetzungswirkung
9 (Boratpuffer nach Kolthoff)	20·0	20·0	0%
10 (Boratpuffer nach Sörensen)	21·0 20·5 22·0	16·0 14·0 15·5	30%
11 (Phosphatpuffer nach Ringer)	21	18·5	12%
12 (Phosphatpuffer nach Ringer)	20·0	13·5	30%
12 (0·01 norm. *NaOH*)	21·5	15·5	30%
13 (0·1 norm. *NaOH*)	20	6·0	70%

die Ozonzersetzung begünstigende Wirkung des Borats zurückzuführen ist. Diese „Boratwirkung“[1]) lässt sich auf Grund der Tatsache, dass beim p_H 6 und 7 Borat- und Phosphatpuffer in ihrem Wirkungsgrad vollkommen gleich waren, noch genauer dahin festlegen, dass sie erst im alkalischen Gebiet in offenbar mit dem p_H zunehmendem Masse in Erscheinung tritt. Damit erklärt sich auch die unter Abschn. A I gemachte Beobachtung, dass der Wert der Zerfallskonstanten des Ozons beim p_H 8 in Boratpufferlösungen grösser ist als in Phosphatpufferlösungen.

Der Grund für die spezifische Boratwirkung liegt vielleicht in einer intermediären Bildung von Perborat, das in offenbar schneller Reaktion mit weiterem Ozon wieder Borat und Sauerstoff liefert und damit eine Beschleunigung der Ozonabnahme verursacht.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der Tabelle 2, dass unter den oben angegebenen Bedingungen ein ozonisierter Sauerstoffstrom beim Durchleiten durch wässerige Flüssigkeiten bis zum p_H 10 keine messbare Veränderung seines Ozongehalts erfährt. Erst von da ab tritt mit steigendem p_H in zunehmendem Masse messbare Zersetzung ein (Spalte 5), die beim p_H 14 praktisch vollständig ist.

---

[1]) Die von R. Ruyssen (Natuurwetensch. Tijdschr. **14**, 245. 1932) in der Arbeit „Der Einfluss von Borsäure und von Pufferlösungen auf die jodometrische Ozonbestimmung“ beim p_H 6 bis 7 gemachten Feststellungen sind nicht, wie der Titel vermuten lässt, in einer Borat-, sondern in einer allgemeinen p_H-Wirkung begründet.

B. Abhängigkeit der Ozonzersetzung vom Salzgehalt der Lösung[1]).

Vorbemerkung. Die Messungen für diesen Abschnitt wurden in neutralen Salzlösungen, also beim p_H des destillierten Wassers ausgeführt. Herstellung der Ozonlösungen und Ausführung der Messungen deckte sich vollständig mit den Angaben unter Abschn. A I.

Messungen des Ozonzerfalls im destillierten Wasser waren in der Erwartung angestellt worden, dass sie — entsprechend dem p_H des destillierten Wassers von 6 bis 6·5 — eine Bestätigung des mit Pufferlösungen erhaltenen Ergebnisses bringen würden. Das war jedoch nicht der Fall. Die Reaktionsgeschwindigkeit in destilliertem Wasser war viel geringer, ja sie lag sogar noch weit unter dem Wert der Pufferlösungen vom niedrigst untersuchten p_H 5·29. Die Ursache hierfür konnte nur darin liegen, dass die Zerfallsgeschwindigkeit von

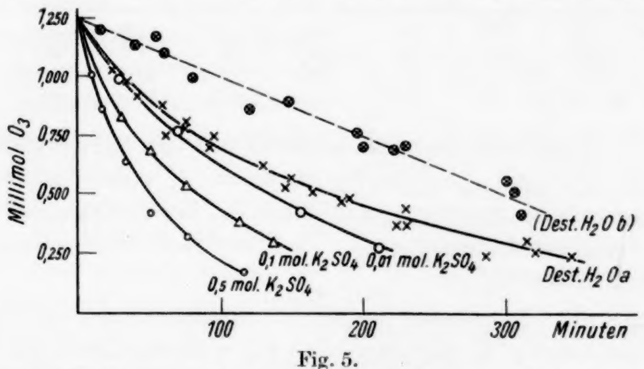


Fig. 5.
Abnahme der Ozonkonzentration in destilliertem Wasser und Salzlösungen bei 0°.

Ozon in wässeriger Lösung nicht nur vom p_H, sondern auch vom Salzgehalt der Lösung abhängt, eine Abhängigkeit, die bei der Untersuchung in Pufferlösungen offenbar nur deshalb nicht in Erscheinung getreten war, weil deren Salzkonzentrationen nur zwischen 0·07 und 0·09 Mol/Liter schwankten. In der Tat liess sich ein ausgeprägter „Salzeffekt" durch Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons in verschieden konzentrierten wässerigen Lösungen neutraler Salze feststellen. Die mit destilliertem Wasser, 0·01, 0·1 und 0·5 mol. K_2SO_4-Lösung erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 5 wiedergegeben, wobei die

[1]) Die Zeit, für die die Ozonapparatur zur Verfügung stand, reichte leider nicht aus, um ausgedehntere Messungen in dieser Richtung vorzunehmen. Wenn trotz des verhältnismässig geringen Versuchsmaterials einige theoretische Betrachtungen angestellt werden, so deswegen, weil auf die sich ergebenden Perspektiven aufmerksam gemacht werden soll, nachdem uns eine Fortsetzung der Arbeit nicht möglich ist.

Genauigkeit der K_2SO_4-Resultate allerdings nicht mit der der Pufferlösungen unter Abschn. A I zu vergleichen ist, da für jede Konzentration nur eine Messung ausgeführt werden konnte. Immerhin dürften sie das Ansteigen der Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons mit der Salzkonzentration des Lösungsmittels einigermassen wiedergeben.

Zahlenmässig ist dieses Ansteigen in den in Tabelle 3 nach dem Vorbild von Tabelle 1 aus den „korrigierten" Kurven berechneten Konstanten der zweiten Ordnung festgelegt.

Tabelle 3.

	dest. H_2O [Kurve a]		0·01 mol. K_2SO_4		0·1 mol. K_2SO_4		0·5 mol. K_2SO_4	
C_a	T	k_2	T	k_2	T	k_2	T	k_2
1·250	168	4·75	120	6·65	65	12·3	40	20·0
1·000	240	4·16	150	6·65	84	11·9	49	20·2
0·750	360	3·70	170	7·80	103	12·9	60	22·2
0·500	—	—	—	—	107	18·7	80	25·0

Das Wachsen der Zerfallskonstanten mit der Konzentration des Salzes (in Mol/Liter) wird in Fig. 6, Kurve 1, veranschaulicht, die zeigt, dass sich die Konstante und damit die Zersetzungsgeschwindigkeit — bei gleichbleibendem p_H — mit der Salzkonzentration einem Grenzwert nähert[1]).

Ergebnis. Die Grösse der Zersetzungskonstanten des Ozons in salzhaltiger Lösung, k_2, lässt sich nach Fig. 6 additiv durch die dem p_H des salzfreien Lösungsmittels entsprechende Konstante k_2' (bei destilliertem Wasser = 4·6) und die dem Salzgehalt entsprechende Konstante k_2'' wiedergeben:

$$k_2 = k_2' + k_2''.$$

Es scheint also, als ob durch gelöste Salze eine neue, ebenfalls dimolekulare Zersetzungsreaktion ausgelöst wird, die sich der p_H-abhängigen überlagert, und die, worauf die folgenden Zusammenhänge hinweisen, offenbar selbst p_H-unabhängig ist.

[1]) Es ist vielleicht nicht unnötig, hier klarzulegen, dass die Übereinstimmung der Zerfallsgeschwindigkeiten des Ozons in den verschiedenen Pufferlösungen trotz deren etwas verschiedener Konzentration nicht im Widerspruch mit dem festgestellten Einfluss des Salzgehalts steht: Die Schwankungen in der Molarität dieser Lösungen zwischen 0·07 und 0·09 bedeuten zwar nach Fig. 6 ein Steigen der Konstanten um 10% (von 10·5 bis 11·5). Diese Differenz kann aber durch die Verschiedenheit der Salze (Na_2HPO_4, KH_2PO_4 und $Na_2B_4O_7$) noch grösstenteils kompensiert sein.

Errechnet man nämlich aus den unter Abschn. A I gefundenen Zerfallskonstanten k_2 des Ozons in Pufferlösungen die p_H-abhängige Zerfallskonstante k_2' nach

$$k_2' = k_2 - k_2''$$

unter der Annahme, dass man unabhängig vom p_H für k_2'', entsprechend der durchschnittlichen Molarität der Pufferlösungen, den Salzwert von 0·07 mol. K_2SO_4-Lösung (= 6·5 nach Fig. 6, Kurve 1) einsetzen kann, so ergeben sich die in Fig. 4, Kurven 2, dargestellten Zusammenhänge. Es zeigt sich, dass sich jetzt nicht nur die Mittelwerte der von ROTHMUND und BURGSTALLER in 0·0001, 0·0005 und 0·01 norm. H_2SO_4 gefundenen Reaktionskonstanten an die so ermittelten Konstanten der salzfreien Lösung anschliessen (Kurve 2), sondern dass darüber hinaus die erhaltene Kurve rein logarithmisch ist (logarithmische Gerade 2a). Die Konstante der p_H-abhängigen Reaktion liesse sich demnach durch die Funktion

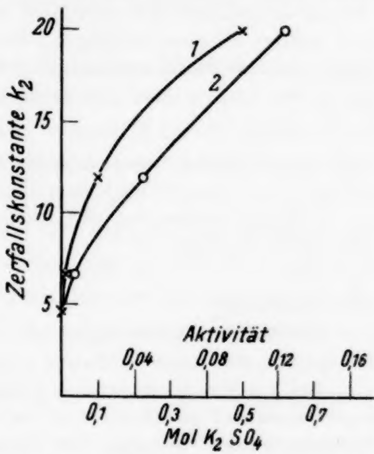


Fig. 6. Abhängigkeit der Zerfallskonstanten von der Salzkonzentration bei 0° und beim p_H des destillierten Wassers (Kurve 1). Abhängigkeit der Zerfallskonstante von der Aktivität der Lösung (Kurve 2).

$$\log k_2' = (p_H - 4) \cdot 0{\cdot}36$$

$$\text{bzw. } k_2' = 10^{-1{\cdot}44} \left(\frac{1}{[H^{\cdot}]}\right)^{0{\cdot}36}$$

wiedergeben.

Ursache des Salzeinflusses. Eine Möglichkeit zur Erklärung des „Salzeffekts“ glauben wir in der folgenden Anschauung geben zu können.

Ozon besitzt höchstwahrscheinlich ein ausgesprochenes Dipolmoment. Durch Einwirkung von Ionen ist daher eine gewisse Verzerrung des Moleküls zu erwarten, die gleichbedeutend ist mit einer Labilisierung. Es ist denkbar, dass hierdurch den Ozonmolekülen eine neue Zersetzungsreaktion möglich wird, deren Geschwindigkeit der Zahl der genügend labilisierten Ozonmoleküle, und damit der Menge der in der Lösung vorhandenen elektrisch wirksamen Teilchen „der Aktivität der Lösung“, proportional sein müsste. Die Konstante dieser Reaktion k_2'' sollte also geradlinig mit der „Aktivität der Lösung“, dem Produkt von Aktivitätskoeffizienten und Konzentration, steigen.

Die Auswertung dieses Gedankens zeigt Kurve 2[1]), Fig. 6. In Anbetracht der Unsicherheit, die den Messungen mit den K_2SO_4-Lösungen als nicht kontrollierten einmaligen Versuchen anhaftet, zu der noch die durch das gewöhnliche destillierte Wasser verursachten Schwankungen des p_H kommen, kann man sie wohl im grossen und ganzen als eine Bestätigung der obigen Anschauung bezeichnen[2]). Die Abhängigkeit der Reaktionskonstanten k_2'' von der Aktivität A und damit vom Salzgehalt der Lösung liesse sich demnach durch die Gleichung

$$k_2'' = r \cdot A$$

wiedergeben, wobei r eine durch die Neigung der Kurve 2, Fig. 6, bestimmte Konstante von der ungefähren Grösse 140 ist.

Die Abhängigkeit der Gesamtkonstanten k_2 vom p_H und vom Salzgehalt müsste also durch die Funktion

$$k_2 = 10^{-1{\cdot}44} \cdot \left(\frac{1}{[H^{\cdot}]}\right)^{0{\cdot}36} + r \cdot A$$

dargestellt sein.

Der Vollständigkeit wegen soll noch von einer Beobachtung berichtet werden, für die zur Zeit keine Erklärung gegeben werden kann.

Bei den Messungen der Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons verlief der Konzentrationsabfall manchmal nicht nach einer Reaktion zweiter, sondern nach einer Reaktion nullter Ordnung. Die Konzentrations-Zeit-Kurve fiel also dann geradlinig ab, und zwar anfangs immer langsamer, als bei dem entsprechenden „normalen" Abfall zweiter Ordnung. In Fig. 5, Kurve *a* und *b*, sind diese Beobachtungen für das Beispiel der Ozonlösung im destillierten Wasser wiedergegeben.

Die Anomalie wurde in durchschnittlich 15 bis 20% der Messungen beobachtet, in Wasser häufiger als in Pufferlösungen.

In diesem Zusammenhang mag festgestellt sein, dass die Zersetzung des Ozons in wässeriger Lösungen sich als unabhängig vom Licht und von der Oberfläche des Zerfallsgefässes erwies.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktionsordnung und Geschwindigkeit des Ozonzerfalls in wässeriger Lösung wurde in Puffergemischen vom p_H 5·29, 6, 7 und 8, in destilliertem Wasser und in 0·01, 0·1 und 0·5 mol. K_2SO_4-Lösung bestimmt.

2. Der Ozonzerfall verläuft unabhängig vom p_H und vom Salzgehalt der Lösung nach einer Reaktion zweiter Ordnung. Es tritt also nicht — wie Rothmund und Burgstaller angeben — in alkalischer Lösung eine mit dem p_H zunehmende Überlagerung durch eine Reaktion erster Ordnung ein.

---

[1]) Die Aktivitätskoeffizienten für K_2SO_4 sind entnommen Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 1330, Berlin 1931. [2]) Selbstverständlich müsste dieses Ergebnis noch durch genauere Messungen bei absolut gleichem p_H und insbesondere unter Variation der Salze kontrolliert werden. Aus einer Bestätigung liesse sich eventuell eine einfache Methode zur direkten Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten entwickeln.

3. Die Geschwindigkeit des Ozonzerfalls steigt sowohl mit dem p_H wie mit dem Salzgehalt der Lösung. Beide Einflüsse scheinen sich aber auf zwei verschiedene Zerfallsreaktionen zu beziehen, und zwar steigt

a) die Geschwindigkeit der ersten Reaktion logarithmisch mit dem p_H, wofür eine Erklärung diskutiert wird;

b) die Geschwindigkeit der zweiten, vermutlich erst durch Salze ausgelösten Reaktion, ungefähr proportional der Aktivität der Lösungen, wofür ebenfalls eine Erklärung diskutiert wird.

4. Für Lösungsmittel vom p_H 9 bis 13 wurde der p_H-Einfluss auf die Geschwindigkeit des Ozonzerfalls durch die relative Zersetzungswirkung auf durchgeleiteten ozonisierten Sauerstoff bestimmt. Es ergab sich, dass das Gas bis zum p_H 10 keine messbare Verminderung seines Ozongehalts erfuhr.

5. Der Ozonzerfall wird durch Borat in alkalischer Lösung stark beschleunigt.

Dem Vorstand des hiesigen Chemischen Instituts, Herrn Prof. Dr. Birckenbach, sei auch an dieser Stelle für seine freundliche Unterstützung und Förderung bei der Ausführung der Arbeit ergebenst gedankt.

Besonderer Dank gebührt ferner der Siemens & Halske A.-G., Wernerwerk Z, Abteilung für Elektrochemie, Berlin-Siemensstadt, die durch die zeitweilige leihweise Überlassung einer grösseren Ozonapparatur die Arbeit ermöglichte.

Über die Bestimmung osmotischer Drucke durch isotherme Destillation. II[1]).

Von

Max Ulmann.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 3. 33.)

Nach der Methode der isothermen Destillation, bei welcher der Destillationsvorgang durch eine poröse Platte messbar gestaltet ist, lassen sich auch osmotische Drucke von Lösungen in Eisessig bestimmen. Eine geeignete Versuchsanordnung wird beschrieben und ihre Verwendbarkeit an verdünnten Lösungen von Maltoseoctacetat und Pentacetylglucose nachgewiesen.

1. Einleitung.

Schon bei der direkten Bestimmung des osmotischen Druckes *wässeriger* Lösungen mit Hilfe einer osmotischen Zelle stösst man bei der Wahl einer geeigneten, zuverlässig selektiv permeablen Membran auf Schwierigkeiten[2]). In erhöhtem Masse besteht diese Schwierigkeit bei *organischen* Lösungsmitteln. Es liegen nur vereinzelte Versuche[3]) über das Verhalten von Membranen gegenüber organischen Lösungsmitteln vor. Bei kolloiden Lösungen dürften sich möglicherweise geeignete Membranen finden lassen, doch sind die Erfahrungen darüber gering[4]). Für das grosse Gebiet der Sole in organischen Dispersions-

[1]) I. Mitteilung: M. Ulmann, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 419. 1931. Vgl. dort die kritische Besprechung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung osmotischer Drucke. [2]) Vgl. A. Findlay, Der osmotische Druck. 1914. [3]) W. Nernst, Z. physikal. Ch. **6**, 37. 1890. S. N. Pickering, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 3629. 1891. S. 3639. Nature **55**, 224. 1897. F. M. Raoult, Z. physikal. Ch. **17**, 737. 1895. G. Flusin, C. r. **131**, 1308. 1900. A. Findlay und F. C. Short, J. chem. Soc. London **87**, 819. 1905. P. S. Barlow, Phil. Mag. (6) **10**, 1. 1905. **11**, 595. 1906. L. Kahlenberg, J. physical Chem. **10**, 141. 1906. **13**, 93. 1909. E. Cohen und J. W. Commelin, Z. physikal. Ch. **64**, 1. 1908. W. G. Wilcox, J. physical Chem. **14**, 576. 1910. F. E. Bartell und H. J. Osterhof, Coll. Symp. Monograph. **4**, 234. 1926. M. J. Murray, J. physical Chem. **33**, 896. 1929. [4]) E. H. Büchner und P. J. P. Samwell (Pr. Acad. Amsterdam **33**, 747. 1930) verwenden denitrierte Celluloidmembranen bei der Untersuchung von Acetylcellulose in Aceton; R. O. Herzog und H. M. Spurlin (Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 239. 1931) „Ultracellafilter" für Acetylcelluloselösungen in Methylglykolacetat; vgl. auch R. O. Herzog und A. Deripasko, Cellulosechemie **13**, 25. 1932. Kollodiummembrane bei Kautschuklösungen in

mitteln[1]) fehlt es somit bisher noch an einer zuverlässigen osmotischen Untersuchungsmethode.

Frei von Komplikationen durch die Membran sind die Methoden der isothermen Destillation zur Bestimmung osmotischer Drucke.

Die Anordnungen von BARGER[2]), SIGNER[3]) u. a.[4]), mit welchen sich Messungen in Aceton, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Menthol und anderen organischen Lösungsmitteln ausführen lassen, dürften zur Untersuchung von höhermolekularen Stoffen und Kolloiden nicht immer geeignet sein.

Es war daher von besonderer Bedeutung, dass FRAZER und PATRICK[5]) durch Verwendung der porösen Platte nach E. ASKENASY auf eine neue Möglichkeit hinwiesen, den Vorgang der isothermen Destillation messbar zu gestalten, um den osmotischen Druck wässeriger und nichtwässeriger Lösungen zu bestimmen.

Nachdem in der I. Mitteilung[6]) eine Versuchsanordnung beschrieben worden ist, die es gestattet, nach dem von FRAZER und PATRICK angegebenen Prinzip den osmotischen Druck verdünnter wässeriger Lösungen einfach und sicher zu bestimmen, lag es nahe, diese Apparatur auch organischen Lösungsmitteln anzupassen.

2. Versuchsanordnung für Eisessiglösungen.

Infolge eines ausgezeichneten Lösungsvermögens von Eisessig für zahlreiche organische Stoffe von allgemeinem Interesse[7]) sind besonders Untersuchungen über den osmotischen Druck von verdünnten

---

Benzol benutzen H. KROEPELIN und W. BRUMSHAGEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2441. 1928. H. KROEPELIN, Koll. Z. **47**, 294. 1929. Für entsprechende Versuche werden von K. H. MEYER und H. MARK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1945. 1928) hartgebrannte Porzellanmassen verwendet.

[1]) Vgl. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, Bd. II, S. 282ff., 532ff. 1932. [2]) G. BARGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1754. 1904. J. chem. Soc. London **85**, 286. 1904. [3]) R. SIGNER, Lieb. Ann. **478**, 246. 1930. [4]) Vgl. K. RAST, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1979. 1921. E. BERL und O. HEFTER, Lieb. Ann. **478**, 235. 1930. [5]) C. W. FRAZER und W. A. PATRICK, Z. physikal. Ch. **130**, 691. 1927. Weitere Literaturangaben vgl. I. Mitteilung. Über eine Apparatur für Benzollösungen vgl. W. C. EICHELBERGER, J. Am. chem. Soc. **53**, 2025. 1931. [6]) I. loc. cit. Über weitere Anwendung dieser Versuchsanordnung vgl. M. ULMANN, Bioch. Z. **251**, 458. 1932. K. HESS und M. ULMANN, Lieb. Ann. **498**, 77. 1932. M. ULMANN und K. HESS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 68. 1933. [7]) Vgl. z. B.: K. HESS, W. WELTZIEN und E. MESSMER, Lieb. Ann. **435**, 1. 1923. K. DZIENGEL, C. TROGUS und K. HESS, Lieb. Ann. **491**, 52. 1931. M. BERGMANN, E. KNEHE und E. v. LIPPMANN, Lieb. Ann. **458**, 93. 1927. H. PRINGSHEIM und G. LISS, Lieb. Ann. **460**, 32. 1928. Vgl. auch die zusammenfassende Darstellung von H. PRINGSHEIM, Vortrag, Lüttich 1931.

Eisessiglösungen erwünscht. Im folgenden werden die Änderungen kurz beschrieben, die sich zur Erreichung dieses Zieles an der für wässerige Lösungen geeigneten Apparatur als notwendig erwiesen haben.

Die poröse Platte. Grundsätzlich steht der Verwendung der alten Apparatur für Eisessiglösungen nichts im Wege, doch verursacht die geringe Haftfestigkeit des Eisessigs an der dort benutzten porösen Platte eine empfindliche Einschränkung des Messbereichs. Während eine Jenaer Glasfilterplatte der Feinheit G 4 (mittlerer Porendurchmesser 5 bis 10 μ) unter Zwischenschaltung einer Wassersäule etwa 200 mm Quecksilber über Atmosphärendruck (760 mm) zu tragen vermag, beträgt die Haftfestigkeit der gleichen Platte bei Zwischenschaltung von Eisessig nur etwa 40 mm. Unter diesen Verhältnissen wäre es nur möglich, osmotische Drucke von Eisessiglösungen bis etwa 80 mm Quecksilber zu bestimmen. Dieser Messbereich ist im allgemeinen zu gering. Wesentlich günstiger verhält sich eine Platte geringerer Porenweite. Eine Jenaer Glasfilterplatte G 5 (mittlerer Porendurchmesser 1·5 μ) trägt unter Zwischenschaltung von Eisessig über 300 mm Quecksilber über Atmosphärendruck, so dass ein Messbereich von mindestens 500 mm Quecksilber zur Verfügung steht.

Bei grundsätzlich gleicher Arbeitsweise bestehen folgende Unterschiede im Verhalten von Eisessig gegenüber Wasser. Eisessig lässt sich wesentlich leichter als Wasser entlüften. Aus diesem Grunde ist Eisessig auch viel leichter als Wasser an der porösen Platte zum Haften zu bringen. Der infolge der grösseren Destillationsgeschwindigkeit des Eisessigs gegenüber Wasser bewirkte grössere Effekt bei dem Destillationsvorgang zwischen Lösungsmittel (poröse Platte) und Lösung erlaubt, die kathetometrische Ablesung der Veränderung des *Hg*-Meniscus (in *m*, Fig. 1) in bedeutend kürzeren Zwischenräumen vorzunehmen, wodurch sich eine beträchtliche Verkürzung der einzelnen Bestimmungen ergibt. Ein weiterer grosser Vorteil beim Arbeiten mit Eisessig besteht darin, dass sich der Destillationsvorgang ohne Schwierigkeiten sowohl von der porösen Platte zur Lösung als auch in umgekehrter Richtung leiten lässt. Die Destillation von der Lösung zur Platte ist bei Verwendung von Wasser nicht immer möglich. Wie bei Wasser verlauft der Destillationsvorgang auch bei Eisessig, als ob die poröse Platte nicht vorhanden wäre.

Die übrige Versuchsanordnung. Die fortgesetzte Anwendung der osmometrischen Apparatur führte zu Verbesserungen und

Vereinfachungen in der Anordnung der einzelnen Teile, was am übersichtlichsten aus einem Vergleich der Fig. 1 mit Fig. 1 und 2 der I. Mitteilung hervorgeht (die Buchstabenbezeichnungen sind überall dieselben). Die Filternutsche (Schott u. Gen., Jena, 3 G 5) *f* ist so tief gesetzt, dass die poröse Platte *d* und der gekrümmte Bodenansatz des Destillationsgefässes *a* (Höhe 110 mm, Durchmesser 90 mm) in gleicher Höhe liegen. Die 600 mm lange Kapillare *m* besitzt einen Innendurchmesser von 1·4 mm, Kapillare *g* einen Durchmesser von

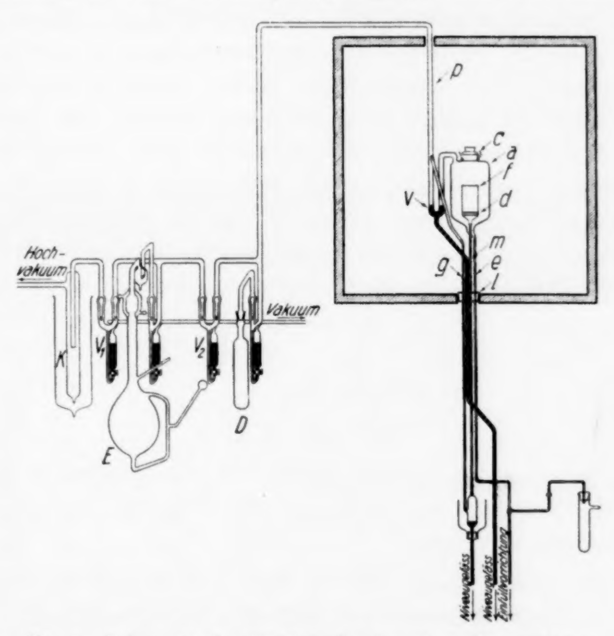


Fig. 1. Schematische Wiedergabe der Gesamtapparatur.

2·9 mm und *e* einen von 1·9 mm. Die drei Kapillaren sind wie auch die Zuleitung zum Quecksilberverschluss *v* durch einen gemeinsamen Stopfen *l* durch den Boden des Thermostaten geführt. Der Hahn *t*, die Glasleitung *u* und das Rührerrohr *b* der alten Apparatur fallen fort. Bei Bedarf kann durch den Verschluss *c* eine Rührvorrichtung eingesetzt werden. Die Glasleitung *p* verbindet das Destillationsgefäss mit den verschiedenen Hilfsvorrichtungen. *D* = Schliffgefäss von etwa 150 cm³ Inhalt mit *Hg*-Ventil, *E* = Entlüfter nach TAYLOR[1]) mit *Hg*-Ventil, V_1 und V_2 = doppelseitige *Hg*-Ventile, *K* = Kühlgefäss. Die

[1]) R. K. TAYLOR, J. Am. chem. Soc. 52, 3576. 1930.

Vorrichtung zum Einfüllen der Eisessiglösung in das Destillationsgefäss entspricht der Apparatur für wässerige Lösungen (obere Kugel 80 cm³, untere 100 cm³). Bei den angegebenen Grössenverhältnissen werden für eine Messung 70 bis 80 cm³ Lösung benötigt.

3. Messungsergebnisse.

Die Arbeitsweise mit der abgeänderten Apparatur entspricht der früher beschriebenen Versuchsführung. Es empfiehlt sich, wiederum die Destillationsgeschwindigkeit bei verschiedener Einstellung des Druckes unter der porösen Platte zu bestimmen (dynamische Arbeitsweise), anstatt durch systematische Änderung dieses Druckes, durch Kompensation des osmotischen Druckes der Lösung, die Destillationsgeschwindigkeit Null zu ermitteln (statische Arbeitsweise). Der osmotische Druck P der Lösung ergibt sich einfach durch Interpolieren, kann aber auch rechnerisch bestimmt werden. Entspricht einer *Hg*-Säule von p_1 unter der Platte[1]) eine Destillationsgeschwindigkeit v_1, und p_2 eine Destillationsgeschwindigkeit v_2, so ergibt sich:

$$\frac{P-p_1}{v_1} = \frac{P-p_2}{v_2} = \frac{p_1-p_2}{v_2-v_1} = K_{\mathrm{App}}$$

$$P-p_1 = K_{\mathrm{App}} \cdot v_1$$

$$P = p_1 + K_{\mathrm{App}} \cdot v_1 .$$

K_{App} ist eine Apparatekonstante, die bei gegebener Apparatur nur von der Versuchstemperatur und der Höhe des Vakuums im Destillationsgefäss abhängt.

Fig. 2 gibt ein übersichtliches Bild über den Verlauf einer Messungsreihe. Die kathetometrisch verfolgte Änderung des *Hg*-Meniscus bei verschiedener Höhe der von der porösen Platte getragenen *Hg*-Säule (123·9 mm, 28·8 mm usw.) ist nach der Zeit aufgetragen. Je nach der Richtung der Destillation wird Fallen oder Steigen des Meniscus beobachtet; entspricht die *Hg*-Säule dem osmotischen Druck der Lösung, so bleibt der Meniscus unverändert.

Die in dieser Weise bestimmten positiven und negativen Destillationsgeschwindigkeiten liegen, nach der Höhe der eingestellten *Hg*-Säule aufgetragen, jeweils auf einer Geraden, deren Schnittpunkt mit der Abszisse (Destillationsgeschwindigkeit Null) den osmotischen Druck der Lösung anzeigt (man vgl. hierzu auch Fig. 3).

---

[1]) Unter Einbeziehung der Eisessigsäule zwischen *Hg* und Platte.

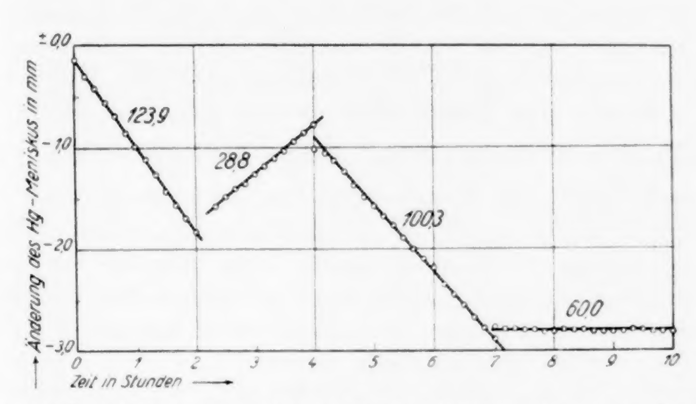


Fig. 2. Abhängigkeit der Verschiebung des Quecksilbermeniscus von der Zeit, bei verschiedener Höhe der von der porösen Platte getragenen Quecksilbersäule (Maltoseoctacetat 0·22%).

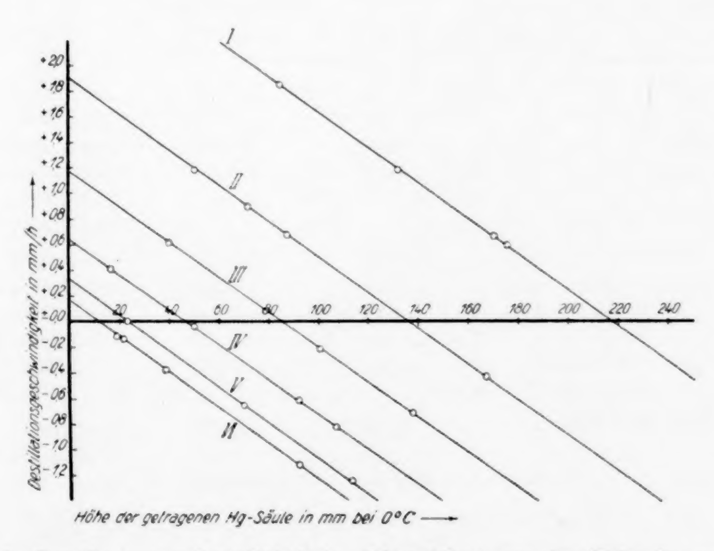


Fig. 3. Destillationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Höhe der von der porösen Platte getragenen Quecksilbersäule. I bis VI = Pentacetylglucose 0·50 bis 0·025%.

In Tabelle 1 und 2 sind die Messungsergebnisse bei verdünnten Lösungen von Maltoseoctacetat[1]) (Smp. 156° bis 157°) und Pentaacetylglucose (Smp. 112°) in Eisessig (Smp. 16·6°) zusammengestellt (Versuchstemperatur 20° C). Während Lösungen von Maltoseacetat in dem untersuchten Konzentrationsbereich osmotische Drucke aufweisen, die dem VAN 'T HOFFschen Gesetz $\left(\frac{P}{c} = K\right)$ gehorchen, machen sich bei Lösungen von Pentaacetylglucose schon bei etwa 0·2% Abweichungen bemerkbar, die auf Assoziationserscheinungen hinweisen. Dass mit sinkendem Molekulargewicht einer Substanz ihr Assoziationsbestreben zunimmt, hat sich auch bei methylierten Zuckern gezeigt, und ist ebenso bei den normalen primären Alkoholen[2]) und aliphatischen Amiden[3]) nachgewiesen worden.

Tabelle 1.

Maltoseoctacetat (Mol.-Gew. 678·3) in Eisessig. 20°.

Höhe der getragenen *Hg*-Säule in mm bei 0° C	Versuchsdauer in Stunden	Steighöhe in mm	Destillationsgeschwindigkeit in mm/Std.	
100·3	3	— 1·94	— 0·646	$c = 0·22044$ %
28·8	2	+ 0·96	+ 0·480	Intrapolierter
123·9	2	— 2·02	— 1·010	osmot. Druck *P*
60·0	10	± 0·00	± 0·000	= 59·5 mm *Hg*
				= 0·07829 Atm.
				Mol. Gew. = **677·3**
118·3	2	— 2·82	— 1·410	$c = 0·11022$ %
49·7	5	— 1·58	— 0·316	Intrapolierter
16·8	7	+ 1·44	+ 0·206	osmot. Druck *P*
22·0	11	+ 1·32	+ 0·120	= 29·5 mm *Hg*
43·1	8	+ 1·66	— 0·207	= 0·03882 Atm.
				Mol.-Gew. = **683·0**
86·5	2	— 2·22	— 1·110	$c = 0·05511$ %
47·9	3	— 1·52	— 0·507	Extrapolierter
28·3	8	— 1·64	— 0·205	osmot. Druck *P*
18·6	10	— 0·32	— 0·032	= 15·0 mm *Hg*
				= 0·01974 Atm.
				Mol.-Gew. = **671·7**

[1]) Hergestellt nach P. BRIGL und P. MISTELE, Z. physiol. Ch. **126**, 120. 1923. [2]) K. AUWERS, Z. physikal. Ch. **12**, 705. 1893. W. BILTZ, Z. physikal. Ch. **29**, 255. 1899. [3]) A. N. MELDRUM u. W. E. S. TURNER, J. chem. Soc. London **97**, 1605. 1910.

Tabelle 2.

Pentaacetylglucose (Mol.-Gew. 390·2) in Eisessig. 20°.

Höhe der getragenen Hg-Säule in mm bei 0° C	Versuchsdauer in Stunden	Steighöhe in mm	Destillationsgeschwindigkeit in mm/Std.	
85·1	2	+ 3·90	+ 1·850	$c = 0·5032$ %
132·5	2	+ 2·36	+ 1·180	Extrapolierter osmot.
170·5	3	+ 1·98	+ 0·660	Druck $P = 217·0$ mm Hg
175·7	10	+ 5·88	+ 0·588	= 0·2855 Atm. (Fig. 3, I)
				Mol.-Gew. = **423·9**
72·0	2	+ 1·78	+ 0·890	$c = 0·3145$ %
50·6	1	+ 1·18	+ 0·180	Intrapolierter osmot.
87·5	3	+ 2·02	+ 0·673	Druck $P = 135·5$ mm Hg
167·1	10	− 4·34	− 0·434	= 0·1783 Atm. (Fig. 3, II)
				Mol.-Gew. = **424·3**
40·0	2	+ 1·22	+ 0·610	$c = 0·1966$ %
137·7	3	− 2·14	− 0·713	Intrapolierter osmot.
100·6	6	− 1·24	− 0·207	Druck $P = 85·0$ mm Hg
				= 0·1118 Atm. (Fig. 3, III)
				Mol.-Gew. = **422·8**
116·9	2	− 1·64	− 0·820	$c = 0·0983$ %
92·0	3	− 1·84	− 0·613	Intrapolierter osmot.
16·7	4	+ 1·62	+ 0·405	Druck $P = 46·0$ mm Hg
50·0	10	− 0·44	− 0·044	= 0·06053 Atm. (Fig. 3, IV)
				Mol.-Gew. **390·7**
113·3	1	− 1·24	− 1·240	$c = 0·04915$ %
70·0	2	− 1·30	− 0·650	Extrapolierter osmot.
23·0	12	± 0·00	± 0·000	Druck $P = 23·0$ mm Hg
				= 0·03026 Atm. (Fig. 3, V)
				Mol.-Gew. = **390·7**
92·0	2	− 2·24	− 1·120	$c = 0·02458$ %
38·5	4	− 1·50	− 0·375	Extrapolierter osmot.
19·1	5	− 0·56	− 0·112	Druck $P = 11·5$ mm Hg
21·7	10	− 1·36	− 0·136	= 0·01513 Atm. (Fig. 3, IV)
				Mol.-Gew. = **390·7**

4. Ergänzungen zur alten Apparatur.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, auch bei der alten Apparatur die Kapillare, welche den zu beobachtenden Hg-Meniscus enthält, nur 1·4 mm (statt 2·0 mm) weit zu wählen. Dadurch steigt der Effekt der Bewegung des Meniscus auf etwa das Doppelte, so dass die notwendige Beobachtungsdauer entsprechend verkleinert werden kann. Bei dieser Änderung lassen sich gegebenenfalls bei Inbetriebsetzung der Apparatur

unter der Platte vorhandene Luftreste nicht durch die Kapillare wegpumpen, sondern müssen nach Hochdrücken des Wassers bis etwa 2 mm unter die trocken gepumpte Platte durch diese hindurch entfernt werden. Schliesslich sei noch bemerkt, dass sich auch eine Wasserapparatur von den gleichen Ausmassen[1]) und den gleichen Vereinfachungen, wie bei der neuen Apparatur beschrieben, bei zahlreichen Messungsreihen bewährt hat.

Herrn Prof. Dr. K. Hess danke ich für die Anregung zum Bau einer für Eisessiglösungen geeigneten Apparatur und für mannigfache Förderung.

[1]) Die Filterplatte hatte jedoch die Feinheit G 4.

Zur Kinetik der Oberflächenvorgänge an Kristallgittern.

II. Die Elementarprozesse bei der Ausbildung einer aus mehreren Komponenten bestehenden Grenzschicht.

Von

Ludwig Imre.

(Eingegangen am 24. 2. 33.)

Der zeitliche Verlauf der Anlagerung von Ionen an Kristallgittern wird in gekoppelte Elementarreaktionen zerlegt, deren Geschwindigkeiten experimentell gemessen werden. Auf Grund der so erhaltenen Zahlenwerte wird eine Vorstellung über den Aufbau der Oberflächenschicht des Kristalls entwickelt.

In seiner ersten Mitteilung über diesen Gegenstand[1]) konnte der Verfasser den zeitlichen Gang der Anlagerung von Actinium (Lanthanhomolog) an Bariumsulfat zahlenmässig darstellen, und die einzelnen Teilprozesse andeutungsweise mit den Eigenschaften des Adsorptivions und der Ionen des adsorbierenden Gitters in Beziehung bringen. Es zeigte sich nämlich, dass der zeitliche Gang recht gut durch eine zweigliedrige Exponentialfunktion beschrieben werden kann:

$$y - y_{\infty} = A_1 \cdot e^{-a_1 t} + A_2 \cdot e^{-a_2 t} \qquad \text{(I)}$$

wo y die Konzentration der Adsorptivionen in der Lösung zur Zeit t, y_{∞} die Konzentration der Adsorptivionen in der Lösung im Gleichgewicht, und A_1, a_1, A_2, a_2 Konstanten bedeuten.

Gleich in der ersten Arbeit wurde auch versucht, die Bedeutung dieser Konstanten aufzuklären, indem der ganze Oberflächenvorgang als aus sukzessive erfolgenden, miteinander gekoppelten Elementarreaktionen bestehend angesehen wurde. Diese Vorstellung führte zu der Annahme von bestimmten „Adsorptionsstufen", und die erwähnten Elementarreaktionen wurden als Übergänge zwischen diesen „Stufen" aufgefasst. Die „Adsorptionsstufen" wurden folgendermassen definiert: 1. Anlagerung des Adsorptivions, vorerst mit seiner ganzen Hydrathülle, indem der Betrag der Anlagerung verschiedener Ionen praktisch nur von der Ionenwertigkeit abhängt. Diese Anlagerung erfolgt sehr schnell, ihr zeitlicher Verlauf kann mit den gewöhnlichen Methoden nicht gemessen werden (erste Stufe). 2. Eindringen des Adsorptivions mit experimentell nachweisbarer Geschwindigkeit in die

[1]) L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 262. 1931, im folgenden als loc. cit. I zitiert.

unmittelbare Nähe der Oberfläche unter gleichzeitig erfolgender Dehydratation (zweite Stufe). 3. Einlagerung in die Gitteroberfläche (dritte Stufe). Als Grundlage für ein solches Schema dienten grösstenteils Befunde über die Adsorption leichtlöslicher Elektrolyte an schwerlöslichen Gittern. War die Adsorptionsverbindung schwerlöslich (wie im System $BaSO_4-Pb^{\cdot\cdot}$), so konnte die Gleichung (I) auf die in der ersten Arbeit ausgeführten Versuche nicht angewandt werden. Dies wurde qualitativ derart zu erklären versucht, dass man eine sehr schnelle Dehydratation solcher Ionen annahm, so dass der (schnelle) Übergang zwischen erster und zweiter Stufe in solchen Fällen experimentell nicht mehr erfasst werden konnte. Dadurch sollte die Gleichung (I) auf eine eingliedrige Exponentialfunktion reduziert werden, was aber keine strenge quantitative Bestätigung finden konnte.

Spätere Versuche des Verfassers[1]) haben nun gezeigt, dass die Gleichung (I) nicht nur für die Anlagerung von Actinium an Bariumsulfat Gültigkeit hat, sondern sie ist von allgemeiner Bedeutung für die Adsorptionsprozesse, wenn für eine genügend schnelle Diffusion in der Lösung gesorgt wird. Durch diese neuen Befunde wurden vor allem die oben erwähnten Widersprüche zwischen Gleichung (I) und einem Teil der früheren Beobachtungen aufgehoben. Gleichzeitig ist eine wesentlich erweiterte experimentelle Grundlage geschaffen worden, auf der nun eine allgemeinere Deutung der „Adsorptionsstufen" in der vorliegenden Arbeit versucht werden kann.

Zu diesem Zweck sollen die formalen Überlegungen der ersten Arbeit über die Zerlegung der Geschwindigkeitsgrössen a_1 und a_2 [in Gleichung (I)] in ihre Elementarbestandteile weiter entwickelt und einer quantitativen experimentellen Prüfung zugänglich gemacht werden. Die so erhaltenen Zahlenwerte für die Geschwindigkeiten der Elementarprozesse in der Grenzschicht sollen dann als Grundlage einer erweiterten Deutung der „Adsorptionsstufen" dienen.

Experimentelles.

Als zur experimentellen Prüfung besonders geeignet haben sich wiederum Systeme wie Bariumsulfat—Actinium, Bleisulfat—Actinium, Bariumjodat—Actinium usw. erwiesen, teils wegen der bequemen Messbarkeit der Oberflächenprozesse in diesen Systemen, teilweise aber aus dem Grunde, weil diese Prozesse in den erwähnten Systemen nach

[1]) L. Imre, Z. Elektrochem. **38**, 535. 1932, im folgenden als loc. cit. II zitiert.

Tabelle 1. Der zeitliche Verlauf der Adsorption von Actinium an Bariumsulfat in Abhängigkeit von der Temperatur. Adsorbens: 0·2 g $BaSO_4$ (Präp. C) in 60 cm³; HCl 0·02 norm.

Temperatur = 0° C				Temperatur = 10° C			
t in Std.	x %	y %	$y-y_\infty$ %	t in Std.	x %	y %	$y-y_\infty$ %
0·05	39·1	60·9	59·4	0·05	50·2	49·8	48·0
0·10	49·4	50·6	49·1	0·10	58·5	41·5	39·7
0·16	50·6	49·4	48·9	0·15	65·2	34·8	33·0
0·20	54·9	45·1	43·6	0·22	69·0	31·0	29·2
0·25	59·3	40·7	39·2	0·30	73·7	26·3	24·5
0·31	60·6	39·4	37·9	0·40	76·7	23·3	21·5
0·40	64·6	35·4	33·9	0·50	79·7	20·3	18·5
0·51	68·3	31·7	30·2	0·60	81·8	18·2	16·4
0·61	70·8	29·2	27·7	0·80	83·8	16·2	14·4
0·71	69·7	30·3	28·8	1·00	85·4	14·6	12·8
0·80	73·8	26·2	24·7	1·20	87·4	12·6	10·8
0·91	74·2	25·8	24·3	1·20	89·5	10·5	8·7
1·10	75·4	24·6	23·1	1·50	88·5	11·5	9·7
1·21	76·8	23·2	21·7	2·50	91·2	8·8	7·0
1·30	78·9	21·1	19·6	3·00	91·7	8·3	6·5
1·35	78·4	21·6	20·1	3·60	93·2	6·8	5·0
1·55	79·0	21·0	19·5	5·73	93·1	6·9	5·1
1·81	79·9	20·1	18·6	16·04	96·7	3·3	1·5
2·01	80·2	19·8	18·3	20·30	98·1	1·9	0·1
2·51	81·8	18·2	16·7				
3·01	83·5	16·5	15·0				
3·50	85·3	14·7	13·2				
4·00	83·7	16·3	14·8				
4·52	85·9	14·1	12·6				
5·01	86·7	13·3	11·8				
5·73	87·5	12·5	11·0				
6·81	88·0	12·0	10·5				
10·03	91·0	9·0	7·5				
∞	98·5	1·5		∞	98·2	1·8	

Temperatur = 22° C				Temperatur = 30° C			
t in Std.	x %	y %	$y-y_\infty$ %	t in Std.	x %	y %	$y-y_\infty$ %
0·05	65·3	34·7	32·6	0·05	74·0	26·0	23·8
0·10	74·1	25·9	23·8	0·10	82·9	17·1	14·9
0·15	78·2	21·8	19·7	0·15	87·8	12·2	10·0
0·20	81·9	18·1	16·0	0·20	89·6	10·4	8·2
0·25	84·1	15·9	13·8	0·30	91·9	8·1	5·9
0·30	85·5	14·5	12·4	0·40	94·3	5·7	3·5
0·40	87·9	12·1	10·0	0·50	94·7	5·3	3·1
0·50	89·6	10·4	8·3	0·60	94·6	5·4	3·2
0·60	90·3	9·7	7·6	0·80	95·8	4·2	2·0
0·70	91·6	8·4	6·3	0·90	96·6	3·4	1·2
0·80	92·1	7·6	5·8	1·20	97·1	2·9	0·7
0·90	92·4	7·6	5·5				
1·00	93·1	6·9	4·8				
1·20	94·1	5·9	3·8				
1·50	94·3	5·7	3·6				
1·80	95·2	4·8	2·7				
2·00	95·9	4·1	2·0				
2·60	96·2	3·8	1·7				
3·45	96·6	3·4	1·3				
4·00	97·3	2·7	0·6				
5·00	97·7	2·6	0·5				
8·45	97·9	2·1					
∞	97·9	2·1		∞	97·8	2·2	

Temperatur = 0° C: $A_1 = 0·362$; $A_2 = 0·302$; $a_1 = 0·885 \cdot 10^{-3} s^{-1}$; $a_2 = 0·043 \cdot 10^{-3} s^{-1}$

Temperatur = 10° C: $A_1 = 0·358$; $A_2 = 0·223$; $a_1 = 1·690 \cdot 10^{-3} s^{-1}$; $a_2 = 0·150 \cdot 10^{-3} s^{-1}$

Temperatur = 22° C: $A_1 = 0·315$; $A_2 = 0·140$; $a_1 = 2·31 \cdot 10^{-3} s^{-1}$; $a_2 = 0·243 \cdot 10^{-3} s^{-1}$

Temperatur = 30° C: $A_1 = 0·31$; $A_2 = 0·115$; $a_1 = 4·75 \cdot 10^{-3} s^{-1}$; $a_2 = 0·671 \cdot 10^{-3} s^{-1}$

Tabelle 2. Die Zahlenwerte der kinetischen Grössen A_1, a_1 usw. für die Adsorption von Actinium an Bariumsulfat in Abhängigkeit von der $Ba^{\cdot\cdot}$-Konzentration und der Temperatur. Adsorbens: 0·5 g $BaSO_4$ (Präparat A) in 40 cm³. HCl-Konzentration = 0·01 norm.

$Ba^{\cdot\cdot}$-Konzentration = 0 Temperatur = 19° C	$Ba^{\cdot\cdot}$-Konz. = 10^{-4} norm. Temp. = 22 bis 23° C	$Ba^{\cdot\cdot}$-Konz. = $4\cdot10^{-4}$ norm. Temp. = 24 bis 25° C
$A_1 = 0{\cdot}332$; $A_2 = 0{\cdot}093$ $a_1 = 2{\cdot}31\cdot10^{-3}s^{-1}$ $a_2 = 0{\cdot}231\cdot10^{-3}s^{-1}$ $y_\infty = 0{\cdot}5$ %	$A_1 = 0{\cdot}330$; $A_2 = 0{\cdot}435$ $a_1 = 0{\cdot}823\cdot10^{-3}s^{-1}$ $a_2 = 0{\cdot}159\cdot10^{-3}s^{-1}$ $y_\infty = 2{\cdot}5$ %	$A_1 = 0{\cdot}260$; $A_2 = 0{\cdot}500$ $a_1 = 0{\cdot}423\cdot10^{-3}s^{-1}$ $a_2 = 0{\cdot}0672\cdot10^{-3}s^{-1}$ $y_\infty = 15{\cdot}5$ %

Tabelle 3. Die Zahlenwerte der kinetischen Grössen A_1, a_1 usw. für die Adsorption von Actinium an Bariumsulfat in Abhängigkeit von der Konzentration der zugesetzten Elektrolyte. Adsorbens: 0·2 bzw. 0·5 g $BaSO_4$ (Präparat B) in 40 cm³. Temp. = 18° C.

Menge des Adsorbens: 0·2 g HCl-Konzentration = 0·01 norm.	
SO_4''-Konz. = 0	SO_4''-Konz. = 10^{-4} norm.
$A_1 = 0{\cdot}290$; $A_2 = 0{\cdot}299$ $a_1 = 1{\cdot}204\cdot10^{-3}s^{-1}$ $a_2 = 0{\cdot}083\cdot10^{-3}s^{-1}$ $y_\infty = 16{\cdot}0$ %	$A_1 = 0{\cdot}305$; $A_2 = 0{\cdot}110$ $a_2 = 2{\cdot}37\,.\,10^{-3}s^{-1}$ $a_2 = 0{\cdot}135\cdot10^{-3}s^{-1}$ $y_\infty = 4{\cdot}2$ %
Menge des Adsorbens: 0·5 g	
HCl-Konz. = 0·01 norm.	HCl-Konz. = 0·04 norm.
$A_1 = 0{\cdot}290$; $A_2 = 0{\cdot}170$ $a_1 = 2{\cdot}115\cdot10^{-3}s^{-1}$ $a_2 = 0{\cdot}138\cdot10^{-3}s^{-1}$ $y_\infty = 7{\cdot}4$ %	$A_1 = 0{\cdot}270$; $A_2 = 0{\cdot}328$ $a_1 = 1{\cdot}58\cdot10^{-3}s^{-1}$ $a_2 = 0{\cdot}088\cdot10^{-3}s^{-1}$ $y_\infty = 8{\cdot}2$ %

Tabelle 4. Die Zahlenwerte der kinetischen Grössen A_1, a_1 usw. für die Adsorption von Actinium an Bleisulfat in Abhängigkeit von der Temperatur. Adsorbens: 1·0 g $PbSO_4$ in 40 cm³. HNO_3-Konzentration = $4\cdot10^{-3}$ norm.

Temperatur = 10° C	Temperatur = 20° C	Temperatur = 30° C
$A_1 = 0{\cdot}174$; $A_2 = 0{\cdot}372$ $a_1 = 0{\cdot}747\cdot10^{-3}s^{-1}$ $a_2 = 0{\cdot}0404\cdot10^{-3}s^{-1}$ $y_\infty = 26{\cdot}0$ % (graphisch extrapoliert; unsicher!)	$A_1 = 0{\cdot}160$; $A_2 = 0{\cdot}347$ $a_1 = 1{\cdot}14\cdot10^{-3}s^{-1}$ $a_2 = 0{\cdot}07\cdot10^{-3}s^{-1}$ $y_\infty = 32{\cdot}5$ %	$A_1 = 0{\cdot}260$; $A_2 = 0{\cdot}190$ $a_1 = 2{\cdot}34\cdot10^{-3}s^{-1}$ $a_2 = 0{\cdot}822\cdot10^{-3}s^{-1}$ $y_\infty = 26{\cdot}0$ %

Tabelle 5. Zahlenwerte der kinetischen Grössen A_1, a_1 usw. für die Adsorption von Actinium an Bariumjodat. Adsorbens: 0·1 g $Ba(JO_3)_2$ in 60 cm³. HNO_3-Konzentration $= 4 \cdot 10^{-3}$ nor.

Temperatur = 0° C	Temperatur = 20° C
$A_1 = 0{\cdot}420$; $A_2 = 0{\cdot}285$	$A_1 = 0{\cdot}520$; $A^2 = 0{\cdot}200$
$a_1 = 1{\cdot}19 \cdot 10^{-3} s^{-1}$	$a_1 = 2{\cdot}49 \cdot 10^{-3} s^{-1}$
$a^2 = 0{\cdot}205 \cdot 10^{-3} s^{-1}$	$a_2 = 0{\cdot}55 \cdot 10^{-3} s^{-1}$
$y_\infty = 13{\cdot}5$ %	$y_\infty = 0{\cdot}6$ %

den Beobachtungen nur ganz untergeordnet von den Diffusionsverhältnissen abhängen.

Die Arbeitsweise selbst war im wesentlichen dieselbe wie bei den in der ersten Mitteilung beschriebenen Versuchen. Auch die (adsorbierenden) Bariumsulfatpräparate blieben teilweise dieselben, nur ein drittes Präparat C kam noch hinzu. Dieses war — wie die in der ersten Arbeit beschriebenen Präparate A und B — ein „Äquivalentkörper" (hergestellt aus äquivalenten Mengen von Bariumsulfat und Schwefelsäure), mit sehr grosser Oberflächenentwicklung. Aus diesem Präparat wurden nämlich die gröberen Teilchen entfernt, indem sie durch eine sehr feinmaschige Gaze (8000 Maschen pro Quadratzentimeter) durchsiebt wurden.

Die Systeme wurden auch hier noch teilweise in der Schüttelmaschine geschüttelt (etwa 220 volle Schwingungen in der Minute). Im Laufe der Arbeit wurde aber später das Rühren mit einem Propellerrührer, etwa 380 bis 400 Touren pro Minute, bevorzugt, weil auf diese Weise die Versuche auch bei verschiedenen Temperaturen in Thermostaten ausgeführt werden konnten.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 5 zusammengestellt; die einzelnen Versuche sind dabei nur in Tabelle 1 mitgeteilt, die anderen Tabellen enthalten nur die Resultate [die Konstanten für die Darstellung nach Gleichung (I)]. Die Angaben, aus denen die Resultate der Tabellen 2 und 3 hervorgehen, sind in der ersten Arbeit (loc. cit. I) auch im einzelnen veröffentlicht worden. In den Tabellen bedeutet x die adsorbierte Menge in Prozenten zur Zeit t; über die Bedeutung von y, y_∞ sowie A_1, a_1 usw. vgl. die Einleitung. Die Geschwindigkeitsgrössen a_1 und a_2 sind überall pro Sekunde (s^{-1}) angegeben.

Alle Daten der Tabellen 1 bis 5 sind aus den experimentellen Resultaten durch graphische Analyse erhalten worden. Hierüber vergleiche die zitierten Arbeiten des Verfassers.

Theorie.

Um die oben beschriebenen Zeiteffekte zahlenmässig erklären und auch ihren physikalischen Sinn erfassen zu können, wurde in der ersten Arbeit (loc. cit. I) von den folgenden Differentialgleichungen ausgegangen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx_2}{dt} &= w_1 \cdot ay - (w_{-1} + w_2) \cdot x_2 \\ \frac{dx_3}{dt} &= w_2 \cdot x^2 - w_{-3} \cdot x_3 \end{aligned}\right| \qquad \text{(II)}$$

Hierin bedeuten: x_2, x_3, y = die zur Zeit t in der zweiten bzw. dritten Adsorptionsstufe bzw. in der Lösung befindliche Menge der Adsorptivionen, α = die Teilungskonstante, die den Verteilungszustand zwischen der ersten Stufe und der Lösung charakterisiert (im wesentlichen abhängig von der Ionenwertigkeit, solange die Oberfläche praktisch keine Veränderung erleidet), w_1, w_2 usw. = die Geschwindigkeiten der Elementarreaktionen des ganzen Oberflächenvorgangs (Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den einzelnen Stufen). Die Lösung von (II) lässt sich nun in der Form von Gleichung (I) angeben, ist also in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Für die Geschwindigkeitsgrössen a_1 und a_2 sind in der ersten Arbeit (loc. cit. I) folgende Ausdrücke hergeleitet worden[1]):

$$a_1 = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot w_1 + w_{-1} + w_2 + w_{-3} + \sqrt{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot w_1 + w_{-1} + w_2 - w_{-3}\right)^2 - \frac{4\alpha}{1+\alpha} \cdot w_1 \cdot w_2}\right]$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot w_1 + w_{-1} + w_2 + w_{-3} - \sqrt{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot w_1 + w_{-1} + w_2 - w_{-3}\right)^2 - \frac{4\alpha}{1+\alpha} \cdot w_1 \cdot w_2}\right].$$

Dazu kommen noch zwei Gleichungen, die nach (II) die Gleichgewichtszustände zwischen den einzelnen Stufen ausdrücken:

$$\left(\frac{x_1}{x_2}\right)_0 = \frac{w_{-1} + w_2}{w_1}; \quad \left(\frac{x_2}{x_3}\right)_\infty = \frac{w_{-3}}{w_2} \cdots g,$$

wo $\left(\frac{x_1}{x_2}\right)_0$ das experimentell bestimmbare Verhältnis der Gleichgewichtsmengen in der ersten bzw. der zweiten Stufe, $\left(\frac{x_2}{x_3}\right)_\infty$ dasselbe für die zweite bzw. dritte Stufe bedeutet. Man hat also insgesamt vier

[1]) Die Indices von a_1 und a_2 sind hier gegenüber der ersten Arbeit vertauscht. Diese Vertauschung ist natürlich für die Rechnungen vollkommen belanglos, sie erwies sich aber für die formale Beschreibung als vorteilhaft.

Gleichungen mit ebensoviel Unbekannten $w_1, \ldots, w_3$. Eine elementare Rechnung führt nun zu folgenden Gleichungen aus diesen vier:

$$a_1 + a_3 = \left[\frac{\alpha}{1+\alpha} + \left(\frac{x_1}{x_2}\right)_0\right] \cdot w_1 + \left(\frac{x_2}{x_3}\right)_\infty \cdot w_2;$$

$$(a_2 - a_1)^2 = \left\{\left[\frac{\alpha}{1+\alpha}\right] + \left(\frac{x_1}{x_2}\right)_0\right] \cdot w_1 - \left(\frac{x_2}{x_3}\right)_\infty \cdot w_2\right\}^2 - \frac{4\alpha}{1+\alpha} \cdot w_1 \cdot w_2.$$

Ist der Zahlenwert von $\left(\frac{x_2}{x_3}\right)_\infty$ sehr klein (wie bei den meisten hier aufgeführten Versuchen), dann hat man es also in erster Näherung mit folgenden Gleichungen zu tun:

$$\left.\begin{aligned} a_1 + a_2 &\approx \left[\frac{\alpha}{1+\alpha} + \left(\frac{x_1}{x_2}\right)_0\right] \cdot w_1 \\ (a_2 - a_1)^2 &\approx \left[\frac{\alpha}{1+\alpha} + \left(\frac{x_1}{x_2}\right)_0\right]^2 \cdot w_1^2 - \frac{4\alpha}{1+\alpha} w_1 \cdot w_2. \end{aligned}\right\} \quad \text{(III)}$$

Als Beispiel für das Rechenschema seien die Rechnungen für die mit einer überschüssigen $Ba^{\cdot\cdot}$-Konzentration $= 0$ ausgeführten Versuche der Tabelle 2 im einzelnen dargestellt. Nach Gleichung (I) ist zur Zeit **0** die in der Lösung gebliebene Menge des Adsorptivs: $(y)_0 = A_1 + A_2 + y_\infty = 0.332 + 0.093 + 0.005 = 0.430$ $(= 43.0\%)$, also die Menge der zur Zeit **0** in der ersten Stufe adsorbierten Ionen $[(x_1)_0]$ ist gleich: $1 - (y)_0 = 0.57$ $(= 57.0\%)$. Das Verhältnis dieser beiden Zahlen ergibt den Verteilungskoeffizienten (α) zwischen der ersten Stufe und der Lösung: $\alpha = \frac{0.57}{0.43} = 1.33$, also ist $\frac{\alpha}{1+\alpha} = 0.57$. Den Zahlenwert von $\left(\frac{x_1}{x_2}\right)_0$ [in Gleichung (III)] findet man folgendermassen: Würde das Gleichgewicht auch in der zweiten Stufe praktisch schon zur Zeit **0** erreicht, dann hätte man eine Exponentialfunktion mit nur einem Glied für die Beschreibung des zeitlichen Verlaufs von $y - y_\infty$, nämlich $A_2 \cdot e^{-a_2 t}$. In diesem Falle wäre $y_0 = A_2 + y_\infty = 0.098$, also $x_0 = 1 - 0.098 = 0.902$ $(= 90.2\%)$. Offenbar bedeutet diese letzte Zahl die Summe derjenigen Mengen von x_1 und x_2, die miteinander in Gleichgewicht stehen können. $(x_2)_0$ berechnet sich also zu: $(x_2)_0 = 0.902 - (x_1)_0 = 0.902 - 0.570 = 0.332$ $(= 33.2\%)$, und daher $\left(\frac{x_1}{x_2}\right)_0 = 1.72$. Entsprechend findet man $\left(\frac{x_2}{x_3}\right)_\infty = 0.018$. Diese letzte Zahl ist sehr klein neben den andern in Gleichung (III) vorkommenden

---

[1]) Die im ganzen System vorhandene Menge des Adsorptivs wird gleich 1 (= 100%) gesetzt.

Grössen; wird sie daher vernachlässigt, dann ergibt sich nach der ersten Gleichung von (III):

$$w_1 \approx \frac{(2{\cdot}31 + 0{\cdot}231) \cdot 10^{-3} s_1}{0{\cdot}570 + 1{\cdot}72} = 1{\cdot}11 \cdot 10^{-3} s^{-1}.$$

Hat man den Zahlenwert von w_1, dann lassen sich nach den Gleichungen (g) durch nacheinander folgende Substitutionen auch die andern Geschwindigkeitsgrössen (w_1 usw.) berechnen.

Die Tabelle 6 enthält die Resultate der auf diese Weise durchgeführten Rechnungen in bezug auf w_1, w_{-1} und w_2. (Die Grösse w_{-3} hat kein besonderes Interesse für das hier behandelte Problem.)

Bevor wir zur Diskussion der Zahlenwerte von Tabelle 6 übergehen, seien noch einige Bemerkungen vorausgeschickt, vor allem was die Genauigkeit der Messungen anlangt. Die Konstanten A_1, a_1 usw. (siehe die Tabellen 1 bis 5) sind aus vielen Einzelbeobachtungen durch graphische Analyse — deren Beschreibung in der ersten Arbeit angegeben ist — hergeleitet worden, wobei nicht die unmittelbar erhaltenen Adsorptionswerte, sondern die Logarithmen der Unterschiede $(y - y_\infty)$ als Zeitfunktionen dargestellt wurden. Nun wird — insbesondere gegen Ende der Zeitkurven — schon durch einen verhältnismässig kleinen Versuchsfehler die Genauigkeit der Bestimmung von $(y - y_\infty)$ ziemlich stark beeinträchtigt, und diese Unsicherheit geht dann in alle Konstanten der Tabelle hinein. Es hat sich gezeigt, dass die Bestimmung der Konstanten selbst bei sorgfältigsten Messungen eine Willkür bis auf etwa 8 bis 10 % erlaubte, die gerade wegen der sehr komplexen Natur der Erscheinung nicht völlig eliminiert werden konnte. Natürlich sind auch die Zahlen der Tabelle 6 mit Fehlern von dieser Grössenordnung behaftet.

Eine andere Bemerkung soll über die Absolutwerte dieser Zahlen gemacht werden. Die ganze vorangehende Überlegung ist das Ergebnis von vielen früheren Beobachtungen, die eine genügend sichere Grundlage dafür geliefert zu haben scheinen, dass bei leichtlöslichen Adsorptionsverbindungen (an schwerlöslichen Gittern) die erste, schnell angelagerte Adsorptionsschicht praktisch nur aus hydratisierten Ionen besteht; die Wahrscheinlichkeit, dass solche Ionen unter gleichzeitig erfolgender Dehydratation unmittelbar an die feste Seite der Grenzschicht vordringen, ist sehr gering. Beobachtungen über die Gültigkeit der Gleichung (I) bei verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten scheinen den Schluss zuzulassen[1]), dass auch in den Systemen

[1]) L. Imre, loc. cit. II.

Tabelle 6. Zahlenwerte der Geschwindigkeitsgrössen der Elementarreaktionen in der Anlagerung von Actinium an Bariumsulfat-, Bleisulfat- und Bariumjodatoberflächen.

Angaben über das Adsorbens			Volumen der Lösung in cm³	Konzentration [norm] von				Tempe-ratur °C	$w_1 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}	$w_{-1} \cdot 10$ s^{-1}	$w_2 \cdot 10$ s^{-1}	Nr. der Tabelle
Substanz	Bezeichnung des Präparates	Menge in g		HSO_4	$BaCl_2$	HCl	HNO_3					
$BaSO_4$	Präparat A	0·5	40	—	—	0·01	—	19	1·11	1·07	0·835	2
$BaSO_4$	„	0·5	40	—	10^{-4}	0·01	—	22—23	1·16	0·21	0·525	2
$BaSO_4$	„	0·5	40	—	$4 \cdot 10^{-4}$	0·01	—	24—25	1·22 [1])	0·15	0·24	2
$BaSO_4$	Präparat B	0·4	40	—	—	0·01	—	18	1·06	1·44	0·58	3
$BaSO_4$	„	0·5	40	—	—	0·04	—	18	1·11	0·92	0·39	3
$BaSO_4$	„	0·2	40	—	—	0·01	—	18	1·15	0·65	0·35	3
$BaSO_4$	„	0·2	40	10^{-4}	—	0·01	—	18	1·08	1·36	0·57	3
$BaSO_4$	Präparat C	0·2	60	—	—	0·01	—	0	0·72	0·52	0·15	1
$BaSO_4$	„	0·2	60	—	—	0·01	—	10	1·16	0·57	0·73	1
$BaSO_4$	„	0·2	60	—	—	0·01	—	22	1·13	0·90	1·05	1
$BaSO_4$	„	0·2	60	—	—	0·01	—	30	2·35	1·76	2·44	1
$PbSO_4$	—	1·0	40	—	—	—	$4 \cdot 10^{-3}$	10	(0·6 [2])	—	—	4
$PbSO_4$	—	1·0	40	—	—	—	$4 \cdot 10^{-3}$	20	1·03	0·62	0·47	4
$PbSO_4$	—	1·0	40	—	—	—	$4 \cdot 10^{-3}$	30	2·35	1·05	1·45	4
$Ba(JO_3)_2$	—	0·1	60	—	—	—	$4 \cdot 10^{-3}$	20	3·8	0·69	1·31	5
$Ba(JO_3)_2$	—	0·1	60	—	—	—	$4 \cdot 10^{-3}$	0	2·6	0·40	0·59	5

[1]) In diesem System wurde der Zahlenwert von $\left(\frac{x_2}{x_3}\right)_\infty$ nicht vernachlässigt.

[2]) Diese Zahl ist unsicher; vgl. die Anmerkung in Tabelle 4.

$BaSO_4-Ac^{\cdot\cdot\cdot}$, $PbSO_4-Ac^{\cdot\cdot\cdot}$ die Ionendehydratation der langsamste Teilvorgang ist. Die Grössenordnung der Absolutwerte von w_1 in Tabelle 6 ist also mit der in der Einleitung skizzierten Deutung der „Adsorptionsstufen“ verträglich.

Für die Annahme, dass in der Geschwindigkeitsgrösse w_1 die Wahrscheinlichkeit der Ionendehydratation, oder eine mit dieser proportionale Grösse zum Ausdruck kommt, scheint auch das aus der Tabelle 6 zu entnehmende Resultat zu sprechen, dass der Zahlenwert von w_1 bei konstanter Temperatur für die hier untersuchten — allerdings isomorphen — Sulfatgitter gleich ist, unabhängig von der besonderen Struktur der Oberfläche und von der Anwesenheit fremder Elektrolyte. Bedeutet nämlich w_1 die Wahrscheinlichkeit der Ionendehydratation, so stellt das Produkt $w_1 \cdot a \cdot y$ in Gleichung (II) die in der Zeiteinheit aus der Lösung dehydratisiert an die Oberfläche gelangende Menge der Adsorptivionen dar. Die Verteilungskonstante a hat nun von System zu System einen anderen Wert; solange aber die Adsorptionsverbindung dieselbe bleibt (z. B. Actiniumsulfat), ist a bei konstanter Temperatur ein relatives Mass für das gesamte Adsorptionsvolumen (im Sinne der Definition von E. Hückel[1])). Die erwähnte Konstanz von w_1 bedeutet also, dass das Produkt $w_1 \cdot a \cdot y$ ausser von seiner Konzentration in der Lösung bei gegebener Temperatur nur von dem zur Verfügung stehenden Adsorptionsvolumen abhängt. In diesem Resultat erkennen wir das Analogon zu dem bekannten, in der Langmuirschen Theorie der Gasadsorption zugrunde liegenden gaskinetischen Theorem, nach dem die an die Einheit der Oberfläche in der Zeiteinheit aufprallende Menge des Adsorptivs gleich ist:

$$(1-\beta)\cdot\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}\cdot y.$$

(β = belegter Bruchteil der Oberfläche, M = Molekülgewicht des Gases). Für ein bestimmtes Adsorptivgas hängt auch diese Menge ausser von y nur von dem unbelegten Bruchteil der Oberfläche und von der Temperatur ab. Bei der hier behandelten Ionenadsorption scheint allerdings nicht nur die Natur des adsorbierten Ions selbst, sondern die der ganzen Adsorptionsverbindung von Bedeutung zu sein [vgl. die Zahlenwerte von w_1 für dasselbe Adsorptivion ($Ac^{\cdot\cdot\cdot}$) bei den Sulfat- und bei den Jodatgittern in Tabelle 6].

Weniger verständlich auf Grund des in der Einleitung gegebenen Stufenschemas sind die Zahlenwerte von w_1 (Rücklösungsgeschwindigkeit aus der „zweiten Adsorptionsstufe“). Der Wert dieser Grösse nimmt nach Tabelle 6 ab, wenn die Konzentration der SO_4''-Ionen zu-, oder die der $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen abnimmt. Da nun ein Teil der SO_4''-Ionen der Lösung an der Bariumsulfatoberfläche ausgefällt wird[2]),

---

[1]) E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, S. 56. [2]) Der Ausdruck „Fällung“ wird hier im Sinne von O. Hahn (Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2014. 1926) gebraucht, um anzudeuten, dass die Anlagerung des SO_4''-Ions einen regelmässigen Weiterbau des Gitters bedeutet.

vermehrt sich dadurch die Zahl der Anlagerungsstellen für das positive $Ac^{\cdots}$-Ion: die negativ geladene Oberfläche enthält mehr „Aktivstellen" für die Adsorption eines positiven Ions als die neutrale Oberfläche. Bei einem Überschuss von SO_4''-Ionen sind also die $Ac^{\cdots}$-Ionen durchschnittlich an „aktiveren" Stellen adsorbiert, als wenn die Oberfläche neutral oder gar mit $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen belegt ist.

Nun sind bei heteropolaren Kristallen die „Aktivstellen" (an denen also die Anlagerung entgegengesetzt geladener Ionen am leichtesten stattfindet) meistens identisch mit den „Lockerstellen" (die am leichtesten abgelöst werden können[1]). Nach den Zahlenwerten der Tabelle 6 verhält sich das in der „zweiten Stufe" adsorbierte $Ac^{\cdots}$-Ion in dieser Hinsicht genau so wie die Ionen der adsorbierenden Oberfläche selbst: befindet es sich an einer „Aktivstelle", so ist sein Lösungsbestreben grösser, als wenn es an einer weniger aktiven Stelle sitzt. Die Zahlen der Tabelle 6 sprechen also mehr dafür, dass das $Ac^{\cdots}$-Ion schon in der „zweiten Adsorptionsstufe" unter die anderen Ionen der festen Oberfläche aufgenommen ist —, im Gegensatz zu der ursprünglichen, auch in der Einleitung skizzierten Auffassung, nach welcher der Übergang in die „zweite Stufe" noch nicht den Einbau in die feste Oberflächenschicht, sondern nur die Dehydratation des ursprünglich mit seiner ganzen Hydrathülle angelagerten Adsorptivions bedeuten soll. Wie aus dem nächsten Abschnitt hervorgehen wird, steht dieses Resultat nur in scheinbarem Widerspruch zu dem, was oben über die wahrscheinlichste Bedeutung von w_1 gesagt worden ist.

Diskussion.

Am Anfang der vorliegenden Arbeit ist erwähnt worden, dass bei genügend grosser Diffusionsgeschwindigkeit auch die Anlagerung des $Pb^{\cdot\cdot}$-Ions an Bariumsulfat durch zwei monomolekulare Reaktionen dargestellt werden kann, entsprechend einer Gleichung von der Form (I). Obgleich nun nach den bisherigen Beobachtungen die Gültigkeit von Gleichung (I) für das System $BaSO_4$—$Pb^{\cdot\cdot}$ im Gegensatz zu $BaSO_4$—$Ac^{\cdots}$ an eine grosse Diffusionsgeschwindigkeit geknüpft ist[2]), besteht also in der formalen Beschreibung der Oberflächenprozesse äusserlich kein wesentlicher Unterschied in der Art der Anlagerung eines $Pb^{\cdot\cdot}$- oder eines $Ac^{\cdots}$-Ions an Bariumsulfat. Ist es also berechtigt, zur Erklärung von Gleichung (I) im System

[1]) I. N. STRANSKI, Z. Elektrochem. **36**, 25. 1930. [2]) L. IMRE, loc. cit. II.

$BaSO_4-Ac^{\cdot\cdot\cdot}$ das am Anfang erwähnte Schema von Adsorptionsstufen heranzuziehen, dann müssen wir dasselbe Schema unverändert auch auf das System $BaSO_4-Pb^{\cdot\cdot}$ übertragen. Das würde heissen, dass die am Anfang der Zeitkurven festgestellte Adsorption auch in diesem letzteren System aus hydratisierten $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen bestünde, die erst allmählich dehydratisiert und in die unmittelbare Nähe der festen Oberfläche angelagert würden. Eine solche Folgerung steht aber in Widerspruch zu allen bisherigen Erfahrungen über die Adsorption schwerlöslicher Elektrolyte. Nach allem, was bisher über die Grenzfläche bekannt ist, muss vielmehr angenommen werden, dass die Anlagerung eines $Pb^{\cdot\cdot}$-Ions an Bariumsulfat sich in nichts Wesentlichem von der eines $Ba^{\cdot\cdot}$-Ions unterscheidet; sie erfolgt also gleich unter ganzer oder teilweiser Dehydratation, indem das $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion bestrebt ist, das feste Gitter von Bariumsulfat weiterzubauen.

Das schliesst aber nicht aus, dass ein geringer Bruchteil der adsorbierten Ionen auch in diesem System ($BaSO_4-Pb^{\cdot\cdot}$) hydratisiert in der sich nach der Lösung hin ausbreitenden diffusen Adsorptionsschicht bleibt. Nachdem die Existenz einer solchen hydratisierten diffusen Adsorptionsschicht in der Adsorption leichtlöslicher Elektrolyte (an schwerlöslichen Kristallen) bewiesen ist[1], haben wir keinen Grund anzunehmen, dass die Gesetzmässigkeiten der diffusen Adsorptionsschicht keine Gültigkeit mehr für diejenigen Ionen haben sollten, deren Adsorptionsverbindung schwerlöslich ist. Die Schwerlöslichkeit bedeutet also in dieser Auffassung eine starke Verschiebung des Grenzflächengleichgewichts

$$Pb \cdot (H_2O)_n'' \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + n\,H_2O \qquad \text{(a)}$$

nach rechts, wobei die linke Seite (adsorbierte Menge in der hydratisierten Schicht $= x'$) auch hier von der Wertigkeit abhängt: $x' = a' \cdot y$ (a' = die von der Ionenwertigkeit abhängende Teilungskonstante für die hydratisierte Adsorptionsschicht und die Lösung). Das Gleichgewicht (a) stellt sich nun bei schwerlöslichen Adsorptionsverbindungen sicher schnell ein[2]; die „Adsorptionsstufen" lassen sich also bei solchen Verbindungen ungezwungen nur auf die Umkristallisation

[1] L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 127. 1931. [2] Der Einfachheit halber wird hier nur von der Schwerlöslichkeit gesprochen. Ausser den Löslichkeitsverhältnissen ist auch eine gewisse Ähnlichkeit des Adsorptivions zu den Gitterionen von ganz erheblicher Bedeutung für die Wahrscheinlichkeit der Dehydratation (vgl. hierüber B. Težak, Koll. Z. **59**, 158. 1932).

des Adsorbens zurückführen, wie dies vom Verfasser[1]) in Anlehnung an die von KOSSEL und von STRANSKI entwickelte Theorie des Kristallwachstums getan worden ist. Die Geschwindigkeit des stufenweisen Einbaues in die Gitteroberfläche hängt in diesem Falle in erster Linie von der Geschwindigkeit der Umkristallisation des Adsorbens ab. (Stark abhängig von der Rührgeschwindigkeit und von den Diffusionsverhältnissen.)

Für die leichtlöslichen Adsorptionsverbindungen ist in der ersten Arbeit eine langsame Einstellung des Oberflächengleichgewichts (a) angenommen worden: der Übergang in die „zweite Stufe" sollte nach der ursprünglichen Auffassung eben das Erreichen dieses Gleichgewichtszustands darstellen. Aus den Zahlenwerten von w_{-1} in der Tabelle 6 muss aber nun gefolgert werden, dass das Adsorptivion in der „zweiten Stufe" auch schon bei leichtlöslichen Adsorptionsverbindungen unter die Ionen der festen Oberfläche — wenn auch wahrscheinlich nur an aufgelockerten Stellen — eingebaut ist. Die Wahrscheinlichkeit dieses Einbaues ist aber hier nur sehr klein, weil das Oberflächengleichgewicht (a) stark nach links verschoben ist. Für die Geschwindigkeit der Aufnahme in die Gitteroberfläche ist also bei leichtlöslichen Adsorptionsverbindungen in erster Linie nicht die Geschwindigkeit der Umkristallisation des Adsorbens massgebend, sondern die Wahrscheinlichkeit der Ionendehydratation. (Weitgehende Unabhängigkeit der kinetischen Grössen von der Rührgeschwindigkeit und von den Diffusionsverhältnissen.) Die Geschwindigkeitsgrösse w_1 (Tabelle 6) dürfte also in erster Näherung direkt proportional mit der Wahrscheinlichkeit der Ionendehydratation sein; dabei ist eine langsame, sich auf viele Minuten erstreckende Einstellung des Gleichgewichts (a) auch bei leichtlöslichen Adsorptionsverbindungen nicht anzunehmen.

Auf Grund unserer zahlenmässigen Resultate lässt sich nun folgendes schematisches Bild über die Bedeutung der Anlagerungsstufen machen: 1. Anlagerung des Adsorptivions an der Oberfläche, wobei die leichtlöslichen Ionen ihre Hydrathülle noch beibehalten (Abhängigkeit der Adsorption praktisch nur von der Ionenwertigkeit), während die schwerlöslichen und insbesondere die mit dem Adsorbens Mischkristall bildenden Ionen zum grossen Teil dehydratisiert werden. Das charakteristische Merkmal dieser Anlagerung ist die grosse, experi-

[1]) L. IMRE, loc. cit. II.

mentell nicht mehr fassbare Geschwindigkeit ihres zeitlichen Verlaufs (erste Stufe der Anlagerung: „Adsorption“ in dem engeren Sinne des Wortes). 2. Weiterbau der dehydratisierten Oberflächenschicht an den Anlagerungsstellen der ursprünglichen Oberfläche infolge der Umkristallisation des Adsorbens; das Adsorptivion wird dabei ganz oder teilweise in die neue Oberflächenschicht aufgenommen (zweite Stufe der Anlagerung: erst in dieser Stufe wird das von F. Paneth[1]) definierte Austauschgleichgewicht zwischen Lösungsionen und sämtlichen Ionen der festen Wand erreicht). 3. Schliesslich kann es — mit kleinerer Wahrscheinlichkeit [$a_2 < a_1$ in Gleichung (I)] — auch vorkommen, dass — wiederum infolge der Umkristallisation — eine neue Oberflächenschicht über diejenige Schicht angelagert wird, in die das Adsorptivion schon aufgenommen ist: dadurch gelangt das Adsorptivion allmählich auch in die tieferen Schichten des Adsorbens hinein[2]) (dritte Stufe der Anlagerung). Dieses schematisierte Bild konnte auch auf die Mischkristallbildung mit einigem Erfolg angewandt werden, wie es in einer der folgenden Arbeiten des Verfassers gezeigt werden soll.

Bei Fällungsreaktionen kommt es oft vor, dass ein gitterfremdes Ion — welches also keinen Mischkristall mit dem ausgefällten Salz bildet — in grossen Mengen in den Niederschlag aufgenommen, bei nachträglicher Umkristallisation des letzteren aber wieder ausgestossen wird. Auf den ersten Anblick scheint diese Beobachtung in Widerspruch zu den hier festgestellten Resultaten zu stehen, nach denen das Adsorptivion gerade bei der Umkristallisation des Adsorbens teilweise auch in die Masse des letzteren aufgenommen wird.

Eine qualitative Erklärung für diese einander scheinbar widersprechenden Erscheinungen ergibt sich aus den Messungen des Verfassers[3]) über die Temperaturabhängigkeit der Adsorption in solchen Systemen. Es hat sich gezeigt, dass nur die mischkristallbildenden Ionen ein mit den Ionen des Kristalls selbst vergleichbares Adsorptionsvolumen haben, unabhängig von der besonderen Oberflächenstruktur. Enthält die Oberfläche nur wenige Aktivstellen (gut gewachsene Kristalle), so ist das Adsorptionsvolumen (und damit auch das Ausmass der Adsorption) fremder Ionen nur sehr gering im Verhältnis zu dem der kristallbildenden Ionen; schon aus diesem Grunde kann das fremde Ion in die tieferen Schichten eines gut gewachsenen Kristalls kaum merklich aufgenommen werden. Im Gegensatz dazu ist bei den hier angewandten, ausserordentlich feinpulverigen und sicher sehr viele Aktivstellen enthaltenden Adsorbentien ein teilweiser Einbau auch von fremden

[1]) F. Paneth, Z. Elektrochem. **28**, 113. 1922. [2]) Dass die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung einer neuen Oberflächenschicht kleiner ist, als der Weiterbau der ursprünglichen Schicht an den Aktivstellen, folgt aus allgemeinen Betrachtungen über das Kristallwachstum (vgl. z. B.: W. Kossel in Falkenhagen, Leipziger Vorträge **1928**). [3]) L. Imre, loc. cit. II.

Ionen durchaus zu erwarten, um so mehr, als die Oberflächenschicht solcher feinpulverigen Kristalle auch nach theoretischen Erwägungen[1]) höchstwahrscheinlich etwas andere Gitterdimensionen haben wird, als das Innere des Kristalls. Ob nun eine solche Erklärung auch in zahlenmässiger Beziehung vollkommen ausreichen wird, den erwähnten Widerspruch aufzuheben, lässt sich erst an Hand eines grösseren Beobachtungsmaterials über die Adsorptionsvolumina entscheiden.

Zusammenfassung.

Die Resultate der ersten Mitteilung über die kinetischen Vorgänge der Ionenanlagerung wurden in der vorliegenden Arbeit vor allem insofern ergänzt, als die dort nur in formaler Hinsicht durchgeführte Zerlegung dieser Vorgänge hier auch einer experimentellen Prüfung zugänglich gemacht wurden. Die Vorstellungen über die Elementarprozesse der Grenzflächenreaktionen konnten nun also auch in den Einzelheiten zahlenmässig verfolgt werden. Es ergibt sich auf diese Weise teils aus dem früheren, teils aus einem neu hinzukommenden experimentellen Material folgendes Resultat:

1. Die Wahrscheinlichkeit der Ionendehydratation an der Phasengrenze ist eine für die ganze Adsorptionsverbindung charakteristische Grösse. Sie ist gross bei schwerlöslichen, und klein bei leichtlöslichen Adsorptionsverbindungen, hängt aber wahrscheinlich nur in untergeordnetem Masse von der besonderen Struktur der Oberfläche ab. Dieses Resultat steht im Einklang mit allgemeinen Forderungen der kinetischen Theorie der Gasadsorption an festen Körpern.

2. Der in der ersten Arbeit als „zweite Stufe“ bezeichnete Adsorptionszustand bedeutet schon die Aufnahme des Adsorptivions in die feste Oberflächenschicht des Adsorbens, im Gegensatz zu der Auffassung der ersten Arbeit, nach der die „zweite Stufe“ erst die Dehydratation des Adsorptivions an der Oberfläche darstellen sollte. Nach den neueren Untersuchungen wird also das Dehydratationsgleichgewicht auch bei leichtlöslichen Adsorptionsverbindungen schnell erreicht, und alle experimentell festgestellten Zeiteffekte sind nur der Umkristallisation des Adsorbens zuzuschreiben.

3. Die stufenweise Einlagerung des Adsorptivions lässt sich auf diese Weise ganz allgemein auf Grund der theoretischen Vorstellungen über das Kristallwachstum erklären. Eine solche Erklärung ist in guter Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen zwei-

[1]) J. E. Lennard-Jones, Z. Krist. **75**, 215. 1930. — Den Hinweis auf diese Arbeit verdanken wir Herrn Prof. M. Polanyi.

gliedrigen Exponentialfunktion für die Beschreibung des zeitlichen Verlaufs dieser An- (bzw. Ein-) Lagerungsvorgänge.

4. Es wurde darauf hingewiesen, dass die hier beschriebenen Erscheinungen in keinem prinzipiellen Widerspruch zu den Befunden stehen, nach denen bei Fällungsreaktionen oft auch fremde (nicht mischkristallbildende) Ionen in den Niederschlag aufgenommen, bei dessen nachträglicher Umkristallisation aber wieder ausgestossen werden.

Der Verfasser ist den Herren Prof. Dr. Otto Hahn, Berlin-Dahlem, und Prof. Dr. Julius v. Weszelszky, Budapest, für ihr förderndes Interesse an der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Budapest (Ungarn), Radiologisches Institut der Pázmány-Péter-Universität.

Grenzflächengleichgewichte und innere Gleichgewichte in heterogenen Systemen.

I. Über die Austausch- und Aufladungsvorgänge an heteropolaren Kristallflächen.

Von

Ludwig Imre.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 2. 33.)

Die Adsorptionswärmen der Ionen von heteropolaren Kristallen werden gemessen und ihre Beziehungen zu den Austausch- und Aufladungserscheinungen diskutiert.

In der vorangehenden Arbeit des Verfassers[1]) ist gezeigt worden, dass feinpulverige, durch schnelle Ausfällung hergestellte Kristalle imstande sind, in ihre Oberflächenschichten auch solche Ionen aufzunehmen, die bei langsamer Kristallisation keine Mischkristalle mit ihnen ergeben können. Der wahrscheinlichste Grund für diese Erscheinung konnte darin vermutet werden, dass die Oberflächenschichten etwas andere Gitterdimensionen haben, als das Innere des Kristalls. Eine solche Vermutung scheint — wie loc. cit. erwähnt worden ist — auch durch vorläufige Beobachtungen über die relativen Adsorbierbarkeiten verschiedener Ionen an solchen Kristallen unterstützt zu sein. Während nämlich die Adsorbierbarkeit fremder Ionen an der Oberfläche eines gut gewachsenen Kristalls meistens nur gering ist im Verhältnis zu den Ionen des Kristalls selbst, ändert sich dieses Verhältnis der Adsorbierbarkeiten oft sehr stark zugunsten der fremden Ionen, wenn die Oberfläche viele Aktivstellen enthält. Um die Aufnahme von Ionen in die Oberflächenschichten eines etwa aus seiner übersättigten Lösung wachsenden Kristalls allgemein und zahlenmässig erklären zu können, scheint es also vor allem nötig, die Adsorbierbarkeiten auch in Abhängigkeit von der Oberflächenstruktur zu kennen.

Die Adsorbierbarkeiten sind bekanntlich durch die Adsorptionswärme und das Volumen der Phasengrenze gekennzeichnet. Messungen über diese Grössen liegen bei der Gasadsorption in grosser Zahl

[1]) L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **164**, 327. 1933.

vor, indem die Adsorptionswärme entweder direkt calorimetrisch oder — zusammen mit dem Phasenvolumen — durch die Anwendung des BOLTZMANNschen Satzes:

$$\frac{x}{y} = \frac{\Delta v}{V} \cdot e^{\frac{\varepsilon}{RT}} \qquad \text{(I)}$$

gewonnen wird (x, y = die adsorbierte bzw. in der Gasphase gebliebene Menge; $\Delta v, V$ = das Adsorptionsvolumen bzw. Volumen der Gasphase; ε, R, T = Adsorptionsenergie, Gaskonstante und absolute Temperatur). Viele von den Beobachtungen über Systeme fest—gasförmig führten zu dem Resultat, dass der Zahlenwert der Adsorptionswärme meistens von ähnlicher Grössenordnung ist wie die Verdampfungswärme des betreffenden Gases[1]).

Im Gegensatz dazu sind wir über die Adsorptionswärmen von Ionen an heteropolaren Kristallflächen viel weniger orientiert. Die Beobachtung der Temperaturabhängigkeit der Adsorption in solchen Systemen bietet sich auch nicht immer als ein geeignetes Verfahren für solche Messungen dar. Der Grund hierfür ist wohl in dem Umstand zu suchen, dass die Adsorptivionen oft in verschiedenen Hydratationsstufen an der Oberfläche festgehalten werden. Der Grad der Hydratation und damit die Ionengrösse als auch das Volumen, innerhalb dessen die Adsorptionskräfte wirksam sind, ändert sich dann in solchen Fällen meistens auch mit der Temperatur[2]). Das Adsorptionsvolumen (Δv) in Gleichung (I) ist also hier nicht immer temperaturunabhängig wie es meistens bei der Gasadsorption der Fall zu sein scheint[3]). Ist aber das Ausmass der Adsorption in dem hydratisierten Zustand (also die praktisch nur durch die Ionenwertigkeit geregelte Adsorption) vernachlässigbar klein gegenüber der Adsorption der dehydratisierten, entsprechend der Gitterstruktur des Adsorbens angeordneten Adsorptivionen, so kann das Adsorptionsvolumen als von der Temperatur unabhängig angesehen werden[4]). Dieser Fall ist um so mehr verwirklicht, je ähnlicher das Verhalten der Adsorptivionen dem der Ionen des adsorbierenden Kristalls selbst ist. Die vorliegende erste Arbeit soll die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von

---

[1]) E. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation, S. 166. [2]) L. IMRE, Z. Elektrochem. **38**, 535. 1932. [3]) Abweichungen von einem solchen Verhalten sind aber manchmal auch bei der Gasadsorption festgestellt worden (vgl. M. DUNKEL und H. MARK, Monatsh. Ch. **53/54**, 764. 1929). [4]) Es ist dabei vorausgesetzt, dass das Adsorbens etwa seinen Kristallwassergehalt nicht mit der Temperatur ändert.

Ionen eines heteropolaren Kristalls an der Oberfläche des betreffenden Kristalls behandeln. In diesem Falle ist nach dem soeben Gesagten die Anwendung der Gleichung (I) zwecks Bestimmung der Adsorptionswärme berechtigt.

A. Experimenteller Teil.

1. Als Messverfahren ist die radioaktive Methode ausser ihrer grossen Genauigkeit und Bequemlichkeit insbesondere deshalb besonders geeignet, weil die winzigen Mengen der angewandten radioaktiven Adsorptive die ursprünglichen makroskopischen Eigenschaften des Systems (z. B. die Zahl der unbelegten Aktivstellen der Oberfläche usw.) gar nicht beeinflussen. Die Anwendung radioaktiver Methoden ist ausserdem auch deshalb vorteilhaft, weil mit ihrer Hilfe eine Adsorption auch aus der gesättigten Lösung nachgewiesen werden kann, was mit anderen Methoden wohl nicht möglich ist. Schüttelt man nämlich die gesättigte Lösung etwa von Bleisulfat mit festem Bleisulfatpulver, so wird ein bestimmter Bruchteil der ursprünglich in der Lösung befindlichen $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen an der festen Oberfläche adsorbiert. Zur selben Zeit gehen aber ebensoviele $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen von der festen Oberfläche in die Lösung über, so dass die Konzentration der (gesättigten) Lösung sich nicht ändert. Setzt man aber zu der gesättigten Lösung ein radioaktives Bleiisotop, z. B. *Th* B, so indiziert das Verhalten dieses letzteren nur die eine Richtung des erwähnten Austauschvorgangs, nämlich die Adsorption. Mit einer anderen Methode, bei der die makroskopische Konzentration der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen in der Lösung gemessen wird, ist die Abgrenzung der beiden Teilvorgänge nicht möglich. Erst wenn grössere Mengen an $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen (z. B. als Bleinitrat) anwesend sind, lässt sich deren Adsorption auch mit Hilfe von Konzentrationsmessungen nachweisen, weil dann der entgegengesetzte Vorgang (die Auflösung von $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen der ursprünglichen festen Wand) neben der Adsorption selbst vernachlässigt werden kann. Es liegt also nur in der besonderen Art unserer (radioaktiven) Messmethode, dass wir auch aus der gesättigten Lösung eine Adsorption feststellen können, die natürlich dieselbe Bedeutung hat wie die bei Konzentrationsmessungen beobachtete Adsorption.

Die an der festen Oberfläche adsorbierten *Th* B($Pb^{\cdot\cdot}$)-Ionen können dann im Laufe der Zeit infolge der Umkristallisation des Adsorbens allmählich auch in die tieferen Schichten des letzteren gelangen, das radioaktive Bleiisotop *Th* B, welches sich ursprünglich nur in der Lösung befand, verteilt sich also in einer genügend langen Zeit im

ganzen System. Der zeitliche Verlauf dieser allmählichen Einlagerung eines bestimmten Adsorptivions in die Oberflächenschicht eines feinpulverigen Kristalls lässt sich nach früheren Untersuchungen des Verfassers[1]) als Überlagerung von je zwei monomolekularen Reaktionen darstellen in der Form:

$$y - y_{\infty} = A_1 \cdot e^{-a_1 t} + A_2 \cdot e^{-a_2 t}, \quad \text{(II)}$$

wo A_1, a_1, A_2 und a_2 Konstanten, und y_{∞} die Konzentration der Adsorptivionen in der Lösung bedeutet zu einer Zeit, wenn keine weitere Abnahme von y mehr zu beobachten ist. Sind die Konstanten dieser Gleichung aus einer Reihe von Einzelbeobachtungen (in verschiedenen Zeitpunkten) bekannt, so lässt sich der Zahlenwert von y für den Anfang des ganzen Vorgangs rechnerisch leicht extrapolieren:

$$y_1^0 \approx A_1 + A_2 + y_{\infty}.$$

Damit ist auch die adsorbierte Menge am Anfang bekannt: $x_1^0 = 1 - y_1^0$ (die Menge des Adsorptivs im ganzen System wird gleich 1 gesetzt, wenn die adsorbierte Menge — wie überall weiter unten — in Prozenten ausgedrückt werden soll), also $\left(\frac{x_1}{y_1}\right)^0 = \frac{1 - y_1^0}{y_1^0}$. Diese Zahl soll nun als Adsorptionsverhältnis (im strengen Sinne des Wortes) für $\frac{x}{y}$ in Gleichung (I) eingesetzt werden.

Ausser dem so gemessenen Adsorptionsverhältnis $\left(\frac{x_1}{y_1}\right)^0$ soll im folgenden auch die Einlagerung in die tieferen Oberflächenschichten behandelt werden. Diese „höheren Stufen" der Anlagerung ergeben sich aus der graphischen Analyse des ganzen Oberflächenprozesses nach Gleichung (II). Die „zweite Stufe" der Anlagerung findet man z. B. nach Gleichung (II), indem man den Schnittpunkt der logarithmischen Geraden, die das Glied $A_2 \cdot e^{-a_2 t}$ in Gleichung (II) repräsentiert, mit der Ordinatenachse aufsucht. So ergibt sich $y_2^1 = A_2 + y_{\infty}$ und $x_2' = 1 - y_2'$. Dieser Wert von x_2' bedeutet die Summe der in der ersten und zweiten Stufe adsorbierten Ionen; die zweite Stufe allein ergibt sich also zu $x_2^0 = x_2' - x_1^0$. In den folgenden Tabellen ist nur x_2' angegeben.

Ist die Geschwindigkeit der beschriebenen Einlagerung nicht allzu gross, so lässt sich sowohl x_1^0 wie auch x_2' leicht auch ohne die Gleichung (II) finden, indem man die in den verschiedenen Zeitpunkten erhaltenen Adsorptionswerte graphisch als Zeitfunktion darstellt, und

[1]) L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 262. 1931. Z. Elektrochem. **38**, 535. 1932.

die Kurve auf die Zeit 0 extrapoliert. Doch hat es sich als zweckmässig erwiesen, auch in diesem Falle nicht die Adsorptionswerte (oder die Werte von y) selbst, sondern ihre Logarithmen darzustellen, weil der Anfang einer solchen logarithmischen Kurve nahe geradlinig ist. Der Schnittpunkt dieses praktisch geradlinigen Teils mit der Ordinatenachse ist dann mit einer grösseren Genauigkeit zu finden. Auch dieses Verfahren soll im folgenden angewandt werden.

2. Wegen der Auswahl der heterogenen Systeme, bei denen die hier behandelten Probleme experimentell geprüft werden können, sei erwähnt, dass vor allem die Anwendung von schwerlöslichen adsorbierenden Salzen vorteilhaft ist. Schwerlösliche Salze können vor allem sehr oberflächenreich hergestellt werden; eine grosse Oberfläche — und damit eine möglichst grosse Zahl von Aktivstellen — ist aber nötig, wenn möglichst hohe, leicht nachweisbare Adsorptionswerte erzielt werden sollen. Ausserdem ist bei schwerlöslichen Salzen auch deren geringe Konzentration in der flüssigen Phase ein wesentlicher experimenteller Vorteil, denn bei kleinen Konzentrationen des adsorbierenden Salzes lassen sich die Elementarprozesse des ganzen Oberflächenvorgangs leichter gegeneinander abgrenzen als bei grösseren Konzentrationen.

Die hier verwendeten adsorbierenden Salze: Bariumsulfat, Bleisulfat und Bleijodid wurden durch Zusammengiessen von äquivalenten Mengen Bariumchlorid und Schwefelsäure bzw. Bleinitrat und Schwefelsäure bzw. Bleinitrat und Kaliumjodid (je 0·1 norm., bei dem Bariumsulfatpräparat *C* 0·5 norm. Lösungen) unter starkem Rühren hergestellt. Es gelangten also „Äquivalentkörper“ zur Verwendung, wie diese zielbewusst zuerst von M. A. PINKUS und L. DE BROUCKÈRE[1]), K. FAJANS und T. ERDEY-GRÚZ[2]) und von dem Verfasser[3]) zum Studium der Oberfläche herangezogen wurden.

Die auf diese Weise durch Ausfällung hergestellten Adsorbentien wurden dann durch sehr lange (mindestens etwa 2 Monate) dauerndes, tägliches Dekantieren mit destilliertem Wasser aufs sorgfältigste gereinigt, bei 100° C Temperatur getrocknet und nachher dauernd im Exsiccator stehen gelassen. Das Bariumsulfat wurde ausserdem nach dem Trocknen noch durch sehr feine Gaze (8000 Maschen pro Quadratzentimeter) durchsiebt, da es ursprünglich auch gröbere, beim Trocknen

[1]) M. A. PINKUS und L. DE BROUCKÈRE, J. Chim. physique **25**, 605. 1928.
[2]) K. FAJANS und T. ERDEY-GRÚZ, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 139. 1931. [3]) L. IMRE, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 262. 1931.

zusammengebackte Klumpen enthielt, die von den gleichmässigen feineren Teilchen auf diese Weise abgetrennt werden mussten. Zur Verwendung kamen nur die derart sortierten, sehr feinen Teilchen (weiter unten als „Präparat *C*“ bezeichnet). Bei dem Bleisulfat und Bleijodid war eine derartige Sortierung nicht nötig (die Teilchen backten hier beim Trocknen nicht zusammen).

Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Es hat sich gezeigt, dass die hier beschriebenen Adsorptions-Zeiteffekte sehr empfindlich gegen Temperaturänderungen waren. Da es aber gerade auf eine möglichst genaue Feststellung des Einflusses der Temperatur auf die Anfangswerte der Zeitkurven ankam, wurde für möglichste Temperaturkonstanz der Thermostaten Sorge getragen. Es erwies sich am besten, eventuelle Temperaturänderungen nicht durch automatische Regulatoren, sondern durch die stetige Kontrolle zu vermeiden. Auf diese Weise konnte erreicht werden, dass niemals grössere Abweichungen als $\pm 0{\cdot}1^\circ$ C vorkamen.

Bei jeder Temperatur wurde mit Lösungen gearbeitet, die bei der betreffenden Temperatur gesättigt an dem adsorbierenden Salz waren. Auch das radioaktive Präparat (in dem vorliegenden Falle das Bleiisotop *Th* B[1])) wurde stets in der betreffenden gesättigten Versuchslösung aufgelöst, und vor dem Versuch durch Membranfilter abgesaugt (um eventuell nicht gelöste Teilchen zu entfernen). Die mit dem radioaktiven Präparat versetzten Lösungen sowie die vorher abgewogenen Mengen des adsorbierenden Salzes wurden zunächst gesondert bei der betreffenden Temperatur etwa 1 Stunde lang vorgewärmt (bzw. abgekühlt), und erst dann wurde mit dem eigentlichen Adsorptionsversuch angefangen, wobei die (vorgewärmte) Lösung zu dem im Thermostaten befindlichen Adsorbens gegossen wurde. Unmittelbar nach dem Zusammengiessen wurde das System mit grosser Geschwindigkeit gerührt[2]) (mit einem Propellerrührer, etwa 480 Touren in der Minute).

---

[1]) Der Deutschen Auer-Gesellschaft sei für die Überlassung eines stärkeren hochemanierenden Radiothorpräparats — zwecks Abtrennung von *Th* B — bestens gedankt. [2]) Werden die hier beschriebenen Systeme nicht mit grosser Geschwindigkeit gerührt, sondern nur in der Schüttelmaschine geschüttelt — wie dies bei den Versuchen von F. Paneth (Z. Elektrochem. **28**, 113. 1922), K. Fajans und T. Erdey-Grúz (Z. physikal. Ch. (A) **158**, 139. 1931) und auch bei den ersten Versuchen des Verfassers (Z. physikal. Ch. (A) **153**, 262. 1931) der Fall war —, so wird meistens nur eine ganz geringe und schwer definierbare Zunahme der Adsorptionswerte beobachtet. Die schnell erreichten anfänglichen Adsorptionswerte täuschen also in solchen Fällen fast ein wahres endgültiges Gleichgewicht vor, welches von F. Paneth

Nach dem Versuch wurde die Lösung schnell durch Membranfilter (Sorte 10 Sekunden) abgesaugt, weil die Trennung der Phasen auf diese Weise am schnellsten erfolgte (0·5 bis 2 Minuten). Nach der Trennung wurde das Glas — in dem der Versuch selbst vorgenommen worden war — mit einigen Tropfen (etwa 0·5 bis 1 cm³) Wasser nachgespült. Die in dem Glas zurückgebliebenen Spuren des Adsorbens wurden durch Abwischen mit Filtrierpapier entfernt und zur Hauptmenge des abfiltrierten Salzes zugesetzt. Dies bedingte natürlich keinerlei Fehler in der quantitativen Analyse, weil diese mit Hilfe der γ-Strahlung des Präparats vorgenommen wurde.

Die Ausführung der radioaktiven Messungen erfolgte auf eine in früheren Arbeiten des Verfassers[1]) beschriebene Weise.

3. Die experimentellen Resultate sind in den Tabellen 1a, 1b und 2 zusammengestellt; ihre graphische Analyse ist aus den Fig. 1a

Tabelle 1a. Adsorption von *Th* B (Blei) an Bleisulfat bei 0°, 10°, 20° und 30° C Temperaturen. Adsorbens: 1·0 g $PbSO_4$ in 40 cm³ Lösung. $HNO_3 = 4 \cdot 10^{-3}$ norm.

Temperatur											
0° C			10° C			20° C			30° C		
t (Std.)	x %	y %	t (Std.)	x %	y %	t (Std.)	x %	y %	t (Std.)	x %	y %
0·05	32·6	67·4	0·06	32·8	67·2	0·05	31·2	68·8	0·05	30·9	69·1
0·10	31·8	68·2	0·10	33·8	66·2	0·10	36·1	63·9	0·10	37·5	62·5
0·20	34·6	65·4	0·16	34·3	65·7	0·15	38·0	62·0	0·15	41·8	58·2
0·30	36·0	64·0	0·25	36·6	63·4	0·20	37·2	62·8	0·20	40·0	60·0
0·50	39·9	60·1	0·40	40·1	59·9	0·35	43·7	56·3	0·30	43·9	56·1
			0·60	45·7	54·3	0·40	43·7	56·3	0·40	43·1	56·9
			0·60	40·8	52·2	0·50	46·0	54·0	0·50	49·8	50·2
			1·02	45·2	54·8	0·65	50·0	50·0	0·60	55·1	44·9
						0·80	48·8	51·2	0·70	55·8	44·2
									1·0	57·4	42·6
$x_1^0 = 32{\cdot}4$ %			$x_1^0 = 90{\cdot}7$ %			$x_1^0 = 29{\cdot}3$ %			$x_1^0 = 27{\cdot}0$ %		
$y_1^0 = 67{\cdot}6$ %			$y_1^0 = 69{\cdot}3$ %			$y_1^0 = 70{\cdot}7$ %			$y_1^0 = 73{\cdot}0$ %		
$\left(\frac{y_1}{x_1}\right)_0 = 2{\cdot}06$			$\left(\frac{y_1}{x_1}\right)_0 = 2{\cdot}26$			$\left(\frac{y_1}{x_1}\right)_0 = 2{\cdot}41$			$\left(\frac{y_1}{x_1}\right)_0 = 2{\cdot}70$		

(loc. cit.) als das Austauschgleichgewicht zwischen den Lösungsionen und sämtlichen Ionen der Oberfläche gedeutet worden ist. Diese Annahme von F. PANETH ist mit den hier beschriebenen kinetischen Erscheinungen nicht vereinbar (vgl. auch weiter unten S. 354). Dass diese Erscheinungen bei Schüttelversuchen nicht festgestellt werden, konnte der Verfasser (Z. Elektrochem. **38**, 534. 1932) aus der Unvollkommenheit der Diffusion bei solchen Versuchen erklären.

[1]) L. IMRE, Z. physikal. Ch. (A) **146**, 41. 1930. **153**, 127, 262. 1931.

Tabelle 1b. Adsorption von *Th* B (Blei) an Bleisulfat bei 40° und 50° C Temperaturen. Adsorbens: 1·0 g $PbSO_4$ in 40 cm³ Lösung. $HNO_3 = 4 \cdot 10^{-3}$ norm.

Temperatur							
40° C				50° C			
t (Stunden)	x %	y %	$y - y_\infty$ %	t (Stunden)	x %	y %	$y - y_\infty$ %
0·05	30·7	69·3	50·8	0·05	37·2	62·8	42·8
0·10	35·5	64·5	46·0	0·10	43·2	56·8	36·8
0·15	41·5	58·5	40·0	0·15	47·7	52·3	32·3
0·20	46·3	53·7	35·2	0·20	50·1	49·9	29·9
0·40	52·5	47·5	29·0	0·30	53·5	46·5	26·5
0·50	55·6	44·4	25·9	0·40	58·5	41·5	21·5
0·65	54·0	46·0	27·5	0·50	63·1	36·9	16·9
0·80	65·0	34·0	15·5	0·60	65·3	34·7	14·7
1·20	69·5	30·5	12·0	0·80	69·6	30·1	10·1
1·50	76·3	23·7	4·2	1·10	73·6	26·4	6·4
2·0	76·1	23·9	4·4	1·70	78·2	21·0	1·8
2·6	79·1	20·9	2·4	2·50	79·5	20·5	0·5
		⋮				⋮	
		$y_\infty = 18·5\%$				$y_\infty = 20·0\%$	

40° C	50° C
$A_1 = 0·15$; $A_2 = 0·425$	$A_1 = 0·152$; $A_2 = 0·425$
$a_1 = 8·82\,h^{-1}$; $a_2 = 1·10\,h^{-1}$	$a_1 = 24·7\,h^{-1}$; $a_2 = 1·74\,h^{-1}$
$x_1^0 = 24·0\%$; $y_1^0 = 76·0\%$	$x_1^0 = 22·3\%$; $y_1^0 = 77·7\%$
$\left(\frac{y_1}{x_1}\right)_0 = 3·167$	$\left(\frac{y_1}{x_1}\right)_0 = 3·48$
$x_2' = 39·0\%$; $y_2' = 61·0\%$	$x_2' = 37·5\%$; $y_2' = 62·5\%$
$\frac{y_2'}{x_2'} = 1·564$	$\frac{y_2'}{x_2'} = 1·67$

bis 2 zu ersehen. Aus den Daten der Tabelle 2 konnte leider nur die Adsorption in der zweiten Stufe (oder richtiger: die Summe der ersten und zweiten Stufe) bestimmt werden, weil die Umkristallisation — wohl infolge der besseren Löslichkeit des Bleijodids — schon zu schnell erfolgte, als dass man auch die erste Stufe allein hätte ermitteln können. Auch bei dem Bleisulfat war die Geschwindigkeit des Vorgangs bei 50° C Temperatur schon zu gross, und daher ist die eine logarithmische Gerade in der Fig. 1b etwas unsicher (gestrichelt gezeichnet).

Die Geschwindigkeitskonstanten a_1 und a_2 [für die Darstellung nach Gleichung (VII)] sind in Tabelle 1b pro Stunde (h^{-1}) angegeben.

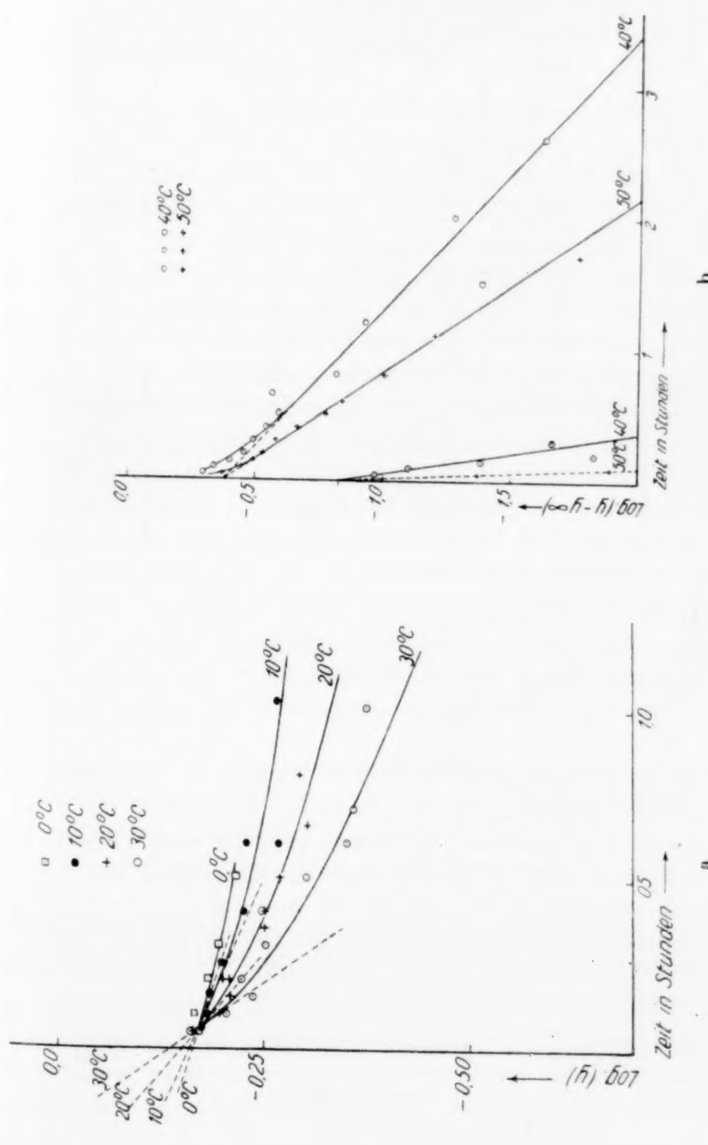


Fig. 1. Adsorption von *Th* B (Blei) an Bleisulfat. Zeitlicher Verlauf der Abnahme der Adsorptivkonzentration in der Lösung bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 2. Adsorption von Th B (Blei) an Bleijodid bei 0°, 10°, 20°, 30° und 40° C Temperaturen. Adsorbens: 4·0 g PbJ_2 in 40 cm³ Lösung. $HNO_3 = 4 \cdot 10^{-3}$ norm.

Temperatur														
0° C			10° C			20° C			30° C			40° C		
t (Std.)	x %	y %	t (Std.)	x %	y %	t (Std.)	x %	y %	t (Std.)	x %	y %	t (Std.)	x %	y %
0·05	13·0	87·0	0·05	12·0	88·0	0·05	13·1	87·9	0·05	15·9	84·1	0·05	14·5	85·5
0·10	18·2	81·8	0·15	23·7	76·3	0·10	16·3	83·7	0·10	17·8	82·2	0·10	20·5	79·5
0·15	23·4	76·6	0·30	25·7	74·3	0·15	21·5	78·5	0·15	19·7	80·3	0·15	21·5	78·5
0·20	22·4	77·6	0·50	28·8	71·2	0·20	17·3	82·7	0·20	20·3	79·7	0·20	29·2	70·8
0·25	25·0	75·0	0·70	30·9	69·1	0·25	20·5	79·5	0·30	21·5	78·5	0·30	27·8	72·2
0·30	28·1	71·9	1·00	33·3	66·7	0·30	21·2	78·8	0·40	24·2	75·8	0·40	26·1	73·9
0·40	33·4	66·6	1·30	32·9	67·1	0·40	21·7	78·3	0·50	25·4	74·6	0·60	33·8	66·2
0·50	28·8	71·2				0·52	23·1	76·9				0·90	37·7	62·3
0·80	32·5	67·5				0·90	24·2	75·8						
1·10	32·4	67·6												
1·50	33·7	66·3												
$x'_2 = 28·5$ %			$x'_2 = 24·4$ %			$x'_2 = 17·6$ %			$x'_2 = 14·0$ %			$x'_2 = 11·0$ %		
$y'_2 = 71·5$ %			$y'_2 = 75·6$ %			$g'_2 = 82·4$ %			$y'_2 = 86·0$ %			$y'_2 = 89·0$ %		
$\frac{y'_2}{x'_2} = 2·51$			$\frac{y'_2}{x'_2} = 3·10$			$\frac{y'_2}{x'_2} = 4·68$			$\frac{y'_2}{x'_2} = 6·14$			$\frac{y'_2}{x'_2} = 8·09$		

Fig. 2. Adsorption von Th B (Blei) an Bleijodid. Zeitlicher Verlauf der Abnahme der Adsorptivkonzentration in der Lösung bei verschiedenen Temperaturen.

Aus den in den Tabellen angeführten Zahlenwerten der Adsorptionsverhältnisse lassen sich nun mit Hilfe der Gleichung (I) folgende Angaben über die Adsorptionswärmen herleiten.

Tabelle 3a. Adsorptionswärme des $Pb^{\cdot\cdot}$-Ions an Bleisulfat.

	Temperaturintervall					Mittelwert
	0—10° C	0—20° C	0—30° C	0—40° C	0—50° C	
Adsorptionswärme in kcal.	1·42	1·25	1·49	1·83	1·85	1·57

Tabelle 3b. Adsorptionswärme des $Pb^{\cdot\cdot}$-Ions an Bleijodid.

	Temperaturintervall				Mittelwert
	0—10° C	0—20° C	0—30° C	0—40° C	
Adsorptionswärme in kcal	3·24	5·97	4·92	4·99	4·53

Vergleicht man nun diese Zahlenwerte mit der Lösungswärme von Bleisulfat bzw. Bleijodid, so ergibt sich folgendes Resultat: Die Lösungswärme des Bleisulfats berechnet sich aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit[1]) zu: $-3·30$ kcal; die oben gefundene Adsorptionswärme des $Pb^{\cdot\cdot}$-Ions an Bleisulfat (= 1·57 kcal) ist also rund die Hälfte der Lösungswärme von Bleisulfat. Analogerweise lässt sich aus dem Temperaturgang der Löslichkeit von Bleijodid rund $-13·00$ kcal als Lösungswärme herleiten. Der dritte Teil dieses Zahlenwertes stimmt nahe mit dem oben gefundenen Zahlenwert (= 4·53 kcal) der Adsorptionswärme des $Pb^{\cdot\cdot}$-Ions an Bleijodid überein. Ob nun diese Beziehungen (dass nämlich die Adsorptionswärme des $Pb^{\cdot\cdot}$-Ions am Bleisulfat bzw. an Bleijodid gleich der Hälfte bzw. dem dritten Teil der negativen Lösungswärme darstellt) als ganz exakt angesehen werden sollen, lässt sich leider auf Grund der angeführten Versuche noch nicht streng entscheiden, weil die Versuchsfehler bei diesen Messungen augenscheinlich etwas zu gross sind (siehe die Tabelle 3). Die im nächsten Abschnitt darzustellenden Überlegungen scheinen nun aber geeignet, den obigen experimentellen Resultaten eine näher begründete allgemeine Bedeutung beizulegen.

B. Theorie.

Oben wurde schon erwähnt, dass die hier untersuchte besondere Art der Ionenanlagerung keine Konzentrationsänderung nach sich zieht, weil ja gleichzeitig ebensoviele $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen von der Oberfläche in Lösung gehen, wie aus der Lösung infolge der Adsorption entfernt werden. Wollen wir von der Umkristallisation des Adsorbens vorübergehend absehen, so besteht die einzige durch die Adsorption hervorgerufene Änderung im System darin, dass das *Th* B nicht nur zwischen den Ionen der gesättigten Lösung verteilt ist, sondern zwischen der Lösung und bestimmten Stellen der festen Oberfläche. Dabei nehmen die angelagerten *Th* B ($Pb^{\cdot\cdot}$-) Ionen durchschnittlich dieselben

[1]) Sämtliche Löslichkeitsdaten sind aus den LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen, 5. Aufl., entnommen.

Lagen an der Oberfläche ein, wie diejenigen inaktiven $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen der festen Oberfläche, die am leichtesten in Lösung gehen können. Ändert sich dabei die Oberflächenstruktur nicht merklich, so ist die Zahl dieser „Aktivstellen" der Oberfläche (zwischen denen und der Lösung sich das *Th* B verteilt) konstant. Auf den infolge der Adsorption erreichten Verteilungszustand lässt sich also die von F. PANETH[1]) aufgestellte Austauschgleichung anwenden:

$$\frac{x}{y} = \frac{X}{Y}, \tag{III}$$

wo x und y die adsorbierte bzw. in der Lösung gebliebene Menge des *Th* B, X bzw. Y die Menge der an den „Aktivstellen" befindlichen $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen der Oberfläche bzw. die Menge der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen in der Lösung bedeuten.

Wir wollen nun die nach Gleichung (III) beschriebene Verteilung bei verschiedenen Temperaturen ins Auge fassen. Die Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten $\left(\frac{x}{y}\right)$ lässt sich nach (III) in der Form ausdrücken wie der reziproke Wert der Löslichkeit (Y), weil ja die Zahl der „Aktivstellen" (X) von der Temperatur unabhängig ist, also:

$$\frac{x}{y} = K \cdot e^{-\frac{L}{n} \cdot \frac{1}{RT}},$$

wo K eine unbestimmte Konstante, L die Lösungswärme des Salzes pro Grammol und n die Zahl der Ionen des Salzmoleküls bedeutet[2]).

Ein Vergleich dieser Formel mit Gleichung (I) ergibt das Resultat: Das Adsorptionspotential eines kristallkonstituierenden Ions ist gleich dem n-ten Bruchteil der negativen Lösungswärme, wobei n die Zahl der Ionen der Adsorptionsverbindung bedeutet.

Ausgehend von diesem Resultat können wir nun das Oberflächengleichgewicht auch für nicht „unendlich" geringe Konzentrationen des Adsorptivions berechnen. Für diesen Fall (grössere Adsorptivkonzen-

---

[1]) F. PANETH, Z. Elektrochem. **28**, 113. 1922. Im Gegensatz zu F. PANETH wird aber hier der Standpunkt vertreten, dass der schnell erfolgende erste Teil des Adsorptionsvorgangs („erste Stufe" der Adsorption) noch nicht dem Austausch zwischen sämtlichen $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen der festen Wand entspricht. Dies muss unter anderem aus den Adsorptionszeiteffekten gefolgert werden (vgl. die vorangehende Arbeit des Verfassers, Z. physikal. Ch. (A) **164**, 327. 1933). [2]) W. NERNST, Theoretische Chemie, 12. bis 15. Aufl., S. 744.

trationen) gilt die allgemeinere Gleichung von LANGMUIR und HÜCKEL[1])

$$\frac{y}{x} = \frac{1}{z} \cdot y + \frac{V}{\Delta v} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}, \qquad \text{(IV)}$$

wenn mit z die Zahl der Adsorptionsstellen bezeichnet wird.

Der absolute Zahlenwert von z in dieser Gleichung lässt sich heute noch nicht berechnen. Er hängt nicht nur von der besonderen Art des Adsorptivions ab, sondern auch von der Ausdehnung und der speziellen Struktur der Oberfläche. Im Gegensatz dazu scheint es möglich, z für die Ionen des Kristalls zu berechnen, wenn sein Wert für ein Gitterion schon bekannt ist. Wir stellen uns also die Aufgabe, die relativen Zahlenwerte von z für die Ionen des Kristalls zu berechnen. Dabei beschränken wir uns vorerst auf binäre, aus einfachen Ionen aufgebaute Salze.

Unseren Überlegungen soll die bekannte, von W. KOSSEL[2]) und von I. N. STRANSKI[3]) entwickelte Theorie des Kristallwachstums zugrunde gelegt werden. Nach dieser Theorie bildet sich der Kristall aus dem Ionengas durch sukzessive Aneinanderlagerung der entgegengesetzt geladenen Ionen derart, dass bei den energetisch wahrscheinlichsten Anlagerungen die der halben Gitterenergie $\left(\frac{U}{2}\right)$ äquivalente Wärmemenge pro Grammol frei wird. An der Oberfläche eines aus dem Gasraum wachsenden Kristalls sind nach KOSSEL solche Anlagerungsstellen bevorzugt, die als „wiederholbare Lage" einer kettenförmigen Aneinanderreihung der Ionen entlang der Seite einer wachsenden Ionenschicht auf einer ebenen Kristallfläche entsprechen. Solche Stellen — die also auch geometrisch definiert sind — wollen wir als „Aktivstellen" bezeichnen. Die anderen Anlagerungsstellen der Oberfläche sind vom Standpunkt der Adsorptionserscheinungen energetisch entweder von höherem Wert (wie z. B. die Kristallecken) oder von niedrigerem (z. B. Flächenmitte), als die „wiederholbare Stelle", weil die Anlagerungswärme an ihnen entweder grösser oder kleiner ist als die halbe Gitterenergie. Ist die Zahl der Stellen, an denen bei der Anlagerung des positiven Ions die Wärmemenge Q_i frei wird, gleich z_i, so wird bei der Besetzung aller positiven Anlagerungsstellen die Wärmemenge $\sum_{(i)} n_i Q_i$ frei. Diese Wärmemenge wollen wir nun in Einheiten der halben Gitterenergie ausdrücken: $\sum_{(i)} n_i Q_i = z \cdot \frac{U}{2}$. Da-

[1]) E. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation, S. 159. [2]) W. KOSSEL in FALKENHAGEN, Quantentheorie und Chemie, Leipzig 1928. [3]) I. N. STRANSKI, Z. physikal. Ch. (A) **136**, 259. 1928.

durch schematisieren wir unsere Oberfläche, indem wir sagen, die Oberfläche enthalte z „positive“ Aktivstellen, die gleichmässig an der ganzen Oberfläche verteilt gedacht seien. Die Zahl der „negativen“ Aktivstellen ist dann ebenfalls z[1]).

Nun wollen wir zu dem Fall übergehen, dass der Kristall aus seiner gesättigten wässerigen Lösung entsteht. Nach dem oben Gesagten ist die durchschnittliche Anlagerungswärme in diesem Falle für beide Ionen gleich: $\varepsilon = -\frac{L}{2}$. In Analogie zu unserer obigen Definition der Aktivstellen müssen wir also die Adsorptionsstellen für die Anlagerung aus der Lösung als diejenigen Stellen definieren, an denen bei der Anlagerung die halbe negative Lösungswärme frei wird. Diese Zahl ist nicht immer gleich der Zahl der oben strukturell-geometrisch definierten Aktivstellen.

Ist die Hydratationsenergie (H) von Kation und Anion gleich, so reicht die halbe Gitterenergie gerade aus, um das Ion zu dehydratisieren: $\frac{U}{2} - H = -\frac{L}{2}$. In diesem „symmetrischen“ Fall ist also die Zahl der Adsorptionsstellen (für die Anlagerung aus der Lösung) gleich der Zahl der strukturell definierten Aktivstellen (für die Anlagerung aus dem Gasraum). Sind aber die Hydratationsenergien verschieden („unsymmetrischer“ Fall), so hat man es mit zwei Gleichungen zu tun[2]):

$$\left.\begin{array}{l} \frac{U}{2} - H_K + q = -\frac{L}{2} \quad \text{(für das Kation)} \\ \frac{U}{2} - H_A - q = -\frac{L}{2} \quad \text{(für das Anion)} \end{array}\right\} \qquad \text{(V)}$$

wo

$$q = \frac{H_K + H_A}{2} - H_A \qquad \text{(V')}$$

ist. Solange die Gleichungen (V) auf einen Vorgang angewandt werden, bei dem Kationen und Anionen in äquivalenten Mengen aus der einen Phase in die andere übergehen (z. B. Auflösung oder Ausfällung von Salzen), sind diese beiden Gleichungen nicht unabhängig voneinander, sondern sie bilden ein System von Gleichungen, die gleichzeitig auf Kation und Anion angewandt werden müssen. Auf diese Weise ergibt die Lösungswärme des Salzes:

$$\frac{U}{2} - H_K + \frac{U}{2} - H_A = -L. \qquad \text{(V'')}$$

---

[1]) Nach I. N. Stranski (loc. cit., S. 270) sind die Anlagerungsarbeiten aus dem Gasraum für Kation und Anion an solchen „wiederholbaren“ Stellen selbst bei verschiedenen Deformierbarkeiten gleich. [2]) E. Lange und P. W. Crane, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 225. 1929.

Nun sind aber Fälle bekannt, wo nur die eine Ionenart ausgefällt wird: aufladende Adsorption nach LOTTERMOSER. Unter Adsorption eines kristallbildenden Ions wollen wir bei unseren Überlegungen diejenige Art der Abscheidung verstehen, bei der nur die eine Ionenart des Kristalls aus der Lösung entfernt wird. Diese Definition deckt sich mit der von dem Verfasser vorgeschlagenen Bezeichnung „erste Stufe der Adsorption“, wie diese bei der Analyse der kinetischen Effekte an Phasengrenzen als der anfängliche, schnell erfolgende Teil des ganzen Oberflächenvorgangs experimentell festgestellt wird[1]. In solchen Fällen lassen sich die beiden Ansätze von Gleichung (V) unabhängig voneinander anwenden.

Für einen solchen — und nur für einen solchen — Adsorptionsvorgang können wir die Gleichungen in der Form schreiben:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{U}{2}+q\right)-H_K&=-\frac{L}{2}\\ \left(\frac{U}{2}-q\right)-H_A&=-\frac{L}{2}\end{aligned}\right\} \qquad \text{(VI)}$$

und folgendermassen deuten: Um das Kation vollständig zu dehydratisieren, müssen die Gitterkräfte eine etwas grössere Arbeit $\left(=\frac{U}{2}+q\right)$ leisten als die halbe Gitterenergie, während beim Anion die zu leistende Arbeit $\left(=\frac{U}{2}-q\right)$ etwas kleiner ist, als die halbe Gitterenergie[2]. In beiden Fällen wird die von den Gitterkrätfen geleistete Arbeit grösstenteils zur Dehydratisierung des Adsorptivions angewandt, nur ein Teil dieser Arbeit wird als (positive oder negative) Lösungswärme frei. Für den Vorgang der Dehydratation selbst scheint die Annahme durchaus plausibel, dass Schritt für Schritt ein ebenso grosser Bruchteil der Lösungswärme frei wird, wie das Ion dehydratisiert wird, oder ebenso gross wie der Bruchteil der von den Gitterkräften bis zu dem betreffenden Zeitpunkt geleisteten Arbeit im Verhältnis zur Gesamtarbeit bis zur vollständigen Dehydratation. Wird also das Kation von den Gitterkräften nur bis zu einer Lage angezogen, die genau durch das Freiwerden der halben Gitterenergie charakterisiert ist, dann ist es noch nicht ganz dehydratisiert, also auch die (halbe negative)

[1]) L. IMRE, Z. Elektrochem. **38**, 537. 1932. [2]) Die grössere Hydratationsenergie des Kations gegenüber dem Anion ist in dem kleineren Ionenradius des ersteren begründet (vgl. A. E. VAN ARKEL und J. H. DE BOER, Chemische Bindung, S. 208).

Lösungswärme ist noch nicht ganz frei geworden, sondern nur bis zu einem Grad, der sich aus der ersten Gleichung von (VI) zu: $\frac{\frac{U}{2}}{\frac{U}{2}+q}$ ergibt. Mit diesem Bruch ist also die (halbe negative) Lösungswärme zu multiplizieren, wenn die nach aussen abgegebene Wärmemenge berechnet werden soll, die frei wird, wenn das Kation an einer Stelle der Oberfläche adsorbiert wird, an der die von den Gitterkräften geleistete Arbeit gerade der halben Gitterenergie gleich ist.

Anders wird es mit dem Anion sein. Hier brauchen die Gitterkräfte nur die Arbeit $\left(\frac{U}{2} - q\right)$ zu leisten, um das Ion zu dehydratisieren, und gleichzeitig die Wärmemenge $\left(-\frac{L}{2}\right)$ nach aussen hin frei zu machen. Wird nun das schon dehydratisierte Asorptivion von dieser Lage aus weiter bis zum endgültigen Gleichgewicht (gekennzeichnet durch das Freiwerden der halben Gitterenergie) angezogen, dann wird noch die Wärmemenge q frei. An einer Stelle also, an der die Gitterkräfte gerade die der halben Gitterenergie entsprechende Arbeit leisten, wird bei der Anlagerung eines Anions die Wärmemenge $\left(-\frac{L}{2} + q\right)$ frei.

Nun bietet es keine Schwierigkeit, die relativen Zahlen der Adsorptionsstellen anzugehen, wenn die Zahl der strukturell-geometrisch definierten Aktivstellen (siehe oben) für Anion und Kation gegeben ist. Diese letztere müssen wir aber auch für die Oberfläche des aus der gesättigten Lösung wachsenden Kristalls für beide Ionen gleich annehmen, wenn die Kristallisation zu derselben Kristallgestalt führt wie die Kondensation aus dem Gasraum[1]). Ist diese Zahl der Aktivstellen also für beide Ionen z, dann werden nach unseren Überlegungen an einer solchen Oberfläche maximal $\frac{\frac{U}{2}}{\frac{U}{2}+q} \cdot z$ Kationen und $\frac{-\frac{L}{2}+q}{-\frac{L}{2}} \cdot z$ Anionen adsorbiert. Das Verhältnis der Zahlen der Adsorptionsstellen für Anion und Kation ergibt sich also zu:

$$\frac{z_A}{z_K} = \frac{-\frac{L}{2}+q}{-\frac{L}{2}} : \frac{\frac{U}{2}}{\frac{U}{2}+q} \qquad \text{(VII)}^{2)}$$

[1]) Bei manchen Lösungsmitteln ist diese Vorbedingung nicht erfüllt; so kristallisiert z. B. das Kochsalz aus Harnstoff in Oktaedern, im Gegensatz zu der gewöhnlichen Hexaederform (vgl. hierüber z. B.: I. N. Stranski, loc. cit.). [2]) Die

Als Beispiel für die hier dargestellten Überlegungen sollen nun die Adsorptionsverhältnisse in den Systemen Silberjodid—Silbernitrat bzw. Silberjodid—Kaliumjodid behandelt werden. Die Tabellen 4a und 4b enthalten die von A. LOTTERMOSER und A. ROTHE[1]) gefundenen experimentellen Daten über die Adsorption von Silbernitrat bzw. Kaliumjodid an Silberjodidoberflächen von gleicher Grösse und Struktur, in Abhängigkeit von der Konzentration des Adsorptivions (c_0 = Anfangskonzentration, c = Gleichgewichtskonzentration) bei 25° C Temperatur; m bedeutet die Menge des adsorbierenden Silberjodids. Die vierte Spalte der Tabellen enthält diese Angaben im Sinne der LANGMUIR-HÜCKELschen Gleichung [Gleichung (IV)] umgerechnet. Die so umgerechneten Daten sind in der Fig. 1 auch graphisch dargestellt.

Tabelle 4a.

c_0	c	$\frac{x}{m}$	$\frac{c}{x/m}$
0·00045	0·00019	0·0023	0·0826
0·00075	0·00045	0·0026	0·17308
0·00107	0·00073	0·0029	0·2517
0·00163	0·00123	0·0034	0·3617
0·00232	0·00188	0·0038	0·4949
0·00502	0·00450	0·0045	1·0000
0·00988	0·00928	0·0051	1·8196
0·01519	0·01456	0·0054	2·6963

Tabelle 4b.

c_0	c	$\frac{x}{m}$	$\frac{c}{x/m}$
0·000299	0·000130	0·0046	0·02826
0·000481	0·000410	0·0078	0·05256
0·001181	0·001102	0·0084	0·1312
0·001900	0·001819	0·0087	0·2091
0·003032	0·002701	0·0090	0·3001
0·004772	0·004438	0·0090	0·4931
0·005997	0·005683	0·0085	0·6686
0·007231	0·006926	0·0077	0·8994
0·008894	0·008689	0·0055	1·5800
0·009637	0·009483	0·0040	2·3707

Wie wir sehen, ist die Neigung der Grenzgeraden[2]) für die Adsorption von Silbernitrat sehr gross [$\frac{1}{z}$ in Gleichung (IV) ist gross,

Gleichung (VII) hat insofern eine unsymmetrische Form, als im Zähler die Lösungswärme, im Nenner aber die Gitterenergie vorkommt. In dieser Unsymmetrie kommt der Umstand zum Ausdruck, dass die Zahlen der Adsorptionsstellen für Kation und Anion nur deshalb voneinander abweichen, weil für die Anlagerung aus dem Ionengas die Gitterenergie, für die Adsorption aus der Lösung die Lösungswärme massgebend ist.

[1]) A. LOTTERMOSER und A. ROTHE, Z. physikal. Ch. **62**, 364. 1908. [2]) Eine der wesentlichsten Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der LANGMUIR-HÜCKELschen Gleichung auf die hier besprochenen Systeme ist die, dass die Ionen in der Lösung sich gegenseitig durch ihre elektrische Ladung noch nicht merklich beeinflussen [vgl. hierüber die Herleitung von Gleichung (III) für die Gasadsorption bei E. HÜCKEL, loc. cit., S. 157]. Diese Voraussetzung trifft natürlich nur bei sehr geringen Konzentrationen des Adsorptivions näherungsweise zu. Bei grösseren Konzentrationen sind aber zunehmend grössere Abweichungen von der Gleichung (III) zu erwarten, im wesentlichen aus denselben Gründen, die für die Abweichungen der starken Elektrolyte von den klassischen Gesetzen verantwortlich sind.

d. h. z, die Zahl der Adsorptionsstellen ist klein] im Verhältnis zum Kaliumjodid. Ein quantitativer Vergleich der Tangenten dieser beiden Geraden ergibt das Verhältnis $z_A : z_K = 3{\cdot}9$.

Andererseits berechnet sich dieses Verhältnis nach der rechten Seite der Gleichung (VII) folgendermassen: Die Lösungswärme des Silberjodids beträgt $-26{\cdot}71$ kcal[1]), also: $-\frac{L}{2} = 13{\cdot}35$ kcal. Die halbe Gitterenergie des Silberjodids ist[2]): $\frac{U}{2} = 103$ kcal. Der zur Zeit wahrscheinlichste Wert der Hydratationsenergie des Jodidions (H_A) ist[3]) 63 kcal. Die Summe der Hydratationsenergien ($H_A + H_K$) berechnet

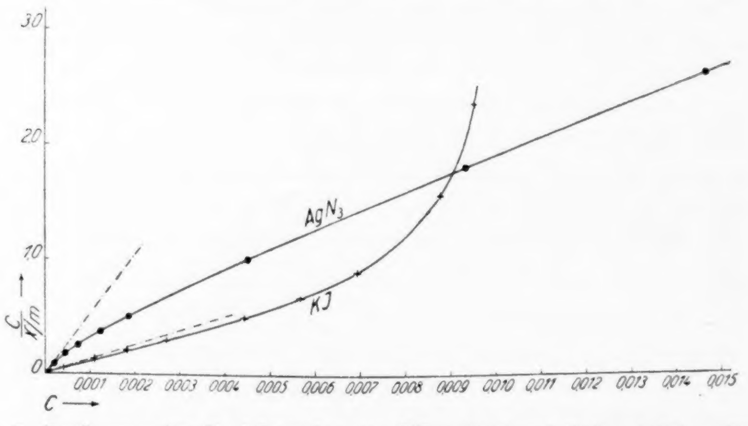


Fig. 3. Isothermen für die Adsorption von Silbernitrat und Kaliumjodid an Silberjodid (Temperatur 25° C).

sich aus Gitterenergie und Lösungswärme zu $179{\cdot}29$ kcal. Nach Gleichung (IV) ergibt sich also: $q = 26{\cdot}64$ kcal. Mit Hilfe dieser Daten erhält man nun nach Gleichung (VI): $\frac{z_A}{z_K} = \frac{3{\cdot}0}{0{\cdot}795} = 3{\cdot}78$ in guter Übereinstimmung mit dem aus dem Experiment hergeleiteten Resultat[4]).

[1]) E. Lange und Z. Shibata, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 465. 1930. [2]) A. E. van Arkel und J. H. de Boer, Chemische Bindung, S. 66. 1931. [3]) A. E. van Arkel und J. H. de Boer, Chemische Bindung, S. 212. 1931. [4]) Die analoge Rechnung bei den Systemen $AgCl - Ag$ bzw. $AgCl - Cl$ führte zu dem Resultat: $\frac{z_A}{z_K} = 3{\cdot}13$, wenn $L_{AgCl} = -15{\cdot}9$ kcal (Landolt-Börnstein-Tabellen, 4. Aufl.) zugrunde gelegt wurde, bzw. zu: $\frac{z_A}{z_K} = 2{\cdot}78$, wenn $L_{AgCl} = -17{\cdot}8$ kcal (berechnet aus dem Temperaturkoeffizienten des Silberchlorids) in die Rechnung eingesetzt wurde. Bei dem Silberbromid standen leider keine genügend sicheren Angaben über die Lösungswärme zur Verfügung.

Unsere bisherigen Überlegungen bezogen sich auf *Teilvorgänge* der Ausfällung eines Salzes, indem wir die einzelnen Schritte der Salzbildung (die einzelnen Ionenanlagerungen) als unabhängig voneinander (unabhängig von der Anlagerung der anderen Ionenpartner in dem Salzmolekül) betrachteten. Dieser Standpunkt kam in formaler Hinsicht dadurch zum Ausdruck, dass die einzelnen Ansätze des Gleichungssystems (V) (S. 356) unabhängig voneinander behandelt wurden.

Soll nun die Anlagerung — oder richtiger gesagt: die *Einlagerung* — in die tieferen Schichten des adsorbierenden Salzes zum Gegenstand unserer Betrachtungen gemacht werden, so ist eine derartige, *nur* auf die eine Ionenart beschränkte Anschauungsweise nicht mehr möglich. Dies hat seinen Grund darin, dass die Ionen im Kristallinnern valenzchemisch abgesättigt sind, im Gegensatz zu der Oberfläche, wo freie Valenzkräfte nach aussen hin tätig sein können[1]). Es ist also nicht möglich, ein bestimmtes Ion aus der Lösung in die feste Phase überzuführen, ohne *gleichzeitig* die valenzchemisch entsprechende Menge der entgegengesetzt geladenen Ionen mit auszufällen. Der formale Ausdruck dieses Tatbestands ist die Zusammengehörigkeit der beiden Gleichungen von (V) (S. 356), deren gemeinsamer Inhalt in der Gleichung (V'') (S. 356) enthalten ist. Die wörtliche Bedeutung dieser Gleichung ist die, dass die durchschnittliche Einlagerungsarbeit für die Ionen eines binären Salzes gleich der halben negativen Lösungswärme ist — also dasselbe Resultat, das wir auch an der Oberfläche gefunden haben. In dem vorangehenden Abschnitt (S. 352) haben wir in der Tat am Beispiel des Bleijodids gesehen, dass die Temperaturabhängigkeit der Anlagerung von $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen an diesem Salz auch in der zweiten Adsorptionsstufe ziemlich gut durch die Lösungswärme des Bleijodids dargestellt werden konnte.

C. Schlussbemerkungen.

Auf den ersten Anblick mag es schwer vorstellbar erscheinen, wieso die Adsorption eines Ions an verwandten Gittern durchweg auf dieselbe Weise in einfache Beziehung zu der Lösungswärme gebracht werden kann. Denn die am nächsten liegende und natürlichste Vorstellung ist die, dass z. B. bei der Anlagerung eines J'-Ions an Silberjodid durchschnittlich eine grössere Wärmemenge frei wird, als bei

[1]) F. Haber, Z. Elektrochem. **20**, 521. 1914. K. Langmuir, J. chem. Soc. London **40**, 1361. 1918. K. Fajans und K. v. Beckerath, Z. physikal. Ch. **97**, 478. 1921.

der Anlagerung eines $Ag^{\cdot}$-Ions. Man ist also geneigt, die stärkere Adsorption von J'-Ionen an Jodsilber gegenüber den $Ag^{\cdot}$-Ionen als Folge eines grösseren Adsorptionspotentials für das J'-Ion zu deuten. In diesem Sinne lässt sich auch die negative Oberflächenladung des „Äquivalentkörper"-Silberjodids gegen seine gesättigte wässerige Lösung erklären[1]).

Die in dem vorangehenden Abschnitt versuchte Analyse der Austauschvorgänge an Grenzflächen führt nun zwangsläufig zu der Anschauung, dass das Adsorptionspotential auch in solchen „unsymmetrischen" Systemen für beide Ionen gleich sein muss. Auch die molekulartheoretische Analyse der experimentellen Daten über die Adsorption in den Systemen $AgJ-J'$ bzw. $AgJ-Ag^{\cdot}$ führten — wie wir oben gesehen haben (Fig. 1, S. 351) — zu dem Resultat, dass die verschiedene Adsorbierbarkeit der J'- bzw. $Ag^{\cdot}$-Ionen nicht durch irgendwelche Unterschiede in den Adsorptionspotentialen bedingt sind, sondern durch eine verschiedene Zahl der Adsorptionsstellen.

In einem gewissen Sinne ist aber der Widerspruch dieser beiden Aussagen: „das Adsorptionspotential für die J'-Ionen am Silberjodid ist grösser als für die $Ag^{\cdot}$-Ionen" bzw. „die Zahl der Adsorptionsstellen für die J'-Ionen ist grösser, als für die $Ag^{\cdot}$-Ionen an derselben Silberjodidoberfläche", nur ein scheinbarer. Auch unsere Überlegungen gingen ja aus dem durch viele Erscheinungen bestätigten Tatbestand aus, dass bei der Anlagerung eines J'-Ions an Silberjodid eine grössere Wärmemenge frei wird als bei der Anlagerung eines $Ag^{\cdot}$-Ions, wenn die Anlagerung bis zu der endgültigen, im Innern des Kristalls herrschenden Gleichgewichtslage vorwärtsgeht. Die Betrachtung der Austauschreaktionen an Grenzflächen führt zu einer weiteren unabhängigen Aussage, nach der die Gleichgewichtsverhältnisse an den Phasengrenzen gegenüber denen im Kristallinnern noch durch die speziellen Ionendehydratationen modifiziert werden. Die folgerichtige Anwendung dieses Prinzips ist vor allem in quantitativer Hinsicht vorteilhaft, da auf diese Weise die Möglichkeit der Berechnung einfacher Oberflächengleichgewichte gegeben zu sein scheint.

Zusammenfassung.

1. Die Adsorptionswärme von $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen an Bleisulfat und Bleijodid wurde durch Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit der Adsorption gemessen. Innerhalb der Versuchsfehler stimmen die

[1]) E. Lange und P. W. Crane, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 225. 1929.

gefundenen Zahlenwerte für das erste System mit der halben negativen Lösungswärme, für das zweite System aber mit dem dritten Bruchteil der negativen Lösungswärme überein.

2. Betrachtungen über die Austauschvorgänge an der Phasengrenze solcher Systeme liessen nun dieses Resultat folgendermassen verallgemeinern: Die Adsorptionswärme der Ionen eines heteropolaren Salzes an der Oberfläche des betreffenden Salzes ist gleich dem n-ten Bruchteil der negativen Lösungswärme (pro Grammol Salz), wobei n die Zahl der Ionen in dem betreffenden Salz bedeutet.

3. Es wurde versucht, dieses Resultat auch auf die Adsorption grösserer Ionenmengen anzuwenden, die zur Aufladung der Oberfläche führt. Es hat sich gezeigt, dass die obige Deutung der Adsorptionswärme schon ausreicht, die Konstanten der Adsorptionsisothermen in einfachen Systemen zu berechnen. Die für das System $AgJ-Ag^{\cdot}$ bzw. $AgJ-J'$ durchgeführte Rechnung hat Resultate ergeben, die in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung stehen.

4. Es wurde darauf hingewiesen, dass in den hier behandelten speziellen Systemen die Einlagerung des Adsorptivions in die tieferen Schichten des adsorbierenden Salzes durch dieselbe Wärmemenge gekennzeichnet werden kann, wie die Anlagerungen an der Oberfläche.

Dem Vorstand des hiesigen Institutes, Herrn Prof. Dr. Julius v. Weszelszky sei für die Unterstützung der Arbeit bestens gedankt.

Budapest (Ungarn), Radiologisches Institut der Pázmány-Péter-Universität.

Oberflächengleichgewichte und innere Gleichgewichte in heterogenen Systemen.

II. Beiträge zur Theorie der fraktionierten Kristallisation.

Von

Ludwig Imre.

(Eingegangen am 24. 2. 33.)

Die Mitreissung eines in kleinen Mengen vorliegenden Ions mit grösseren Mengen eines heteropolaren Salzes wird in dieser Arbeit für den Fall untersucht, wenn das Ion Mischkristall mit dem betreffenden Salz bildet und die Entstehung des Mischkristalls verhältnismässig schnell erfolgt. In diesem besonderen Falle lässt sich das Ausmass der Mitfällung unmittelbar aus den jeweiligen Adsorptionsgleichgewichten berechnen.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde darauf hingewiesen, dass bei der Mitfällung eines in „unwägbarer" Menge vorliegenden Ions (der Mikrokomponente) mit grösseren Mengen eines mit ihm Mischkristall bildenden Salzes (Makrokomponente) die Zusammensetzung der auskristallisierenden Fraktionen unter bestimmten Arbeitsbedingungen auf einfache Weise mit Hilfe der Adsorbierbarkeiten der beiden Komponenten angegeben werden kann. Die Vorbedingungen waren dieselben, unter denen die bekannte, von A. Doerner und M. Hoskins[2]) hergeleitete Gleichung:

$$\log \frac{a}{a-x} = \lambda \cdot \log \frac{b}{b-y} \qquad \text{(I)}$$

(x, a = ausgefällte bzw. Gesamtmenge der Mikrokomponente, y, b = ausgefällte bzw. Gesamtmenge der Makrokomponente, λ = konstant) für die fraktionierte Fällung gültig ist. Es wurde gezeigt, dass der Verteilungsfaktor λ in erster Näherung folgendermassen ausgedrückt werden kann — vorausgesetzt, dass die Adsorptionsvolumina für die beiden Komponenten nahe gleich sind —:

$$\lambda \approx e^{\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{RT}} \qquad \text{(II)}$$

(ε_1 = Adsorptionswärme der Makrokomponente, ε_2 = Adsorptionswärme der Mikrokomponente). Das Wachstum eines aus mehreren Komponenten bestehenden Kristalls wurde dabei — ähnlich wie das eines

[1]) L. Imre, Z. Elektrochem. **38**, 535. 1932. [2]) H. A. Doerner und Wm. M. Hoskins, J. Am. chem. Soc. **47**, 672. 1925.

einfachen Kristalls — als sukzessive Anlagerung der entgegengesetzt geladenen Ionen vorgestellt. Erfolgt nun die Kristallisation nicht allzu langsam, dann bleiben die Komponenten näherungsweise in denselben Mengenverhältnissen auch im Kristallinnern enthalten, wie sie sich in die jeweiligen wachsenden Oberflächen anlagerten[1]). Die Adsorptionswärmen ε_1 und ε_2 beziehen sich also in Gleichung (II) auf die „erste Stufe“ der Adsorption, wie diese in der erwähnten Arbeit des Verfassers als der Anfang der Einlagerung der Mikrokomponente in die Oberflächenschichten der Makrokomponente bei der Umkristallisation der letzteren definiert ist.

Die Möglichkeit einer solchen Berechnungsweise wurde loc. cit. experimentell derart geprüft, dass man den Unterschied der Adsorptionswärmen $(\varepsilon_2-\varepsilon_1)$ aus der Temperaturänderung der Adsorption der Mikrokomponente und der Löslichkeit der Makrokomponente bestimmte, und daraus den Zahlenwert von λ errechnete. Die erhaltenen Zahlenwerte für die untersuchten zwei Systeme (Bariumsulfat—$Pb^{\cdot\cdot}$ und Bariumsulfat—$Ra^{\cdot\cdot}$) wurden in leidlicher Übereinstimmung mit den direkten Kristallisationsversuchen gefunden[2]).

Dieses Resultat musste damals in quantitativer Hinsicht als vorläufig angesehen werden, insbesondere weil die Adsorptionsversuche vorerst nur in einem verhältnismässig kleinen Temperaturintervall durchgeführt worden waren. Die Versuche wurden in dieser Richtung inzwischen ergänzt; ausserdem verbesserte sich das Rechenverfahren auch dadurch, dass die zahlenmässige Bedeutung der Adsorptionswärme für die Makrokomponente [ε_1 in Gleichung (II)] nach einer inzwischen durchgeführten Untersuchung des Verfassers[3]) aufgeklärt zu sein scheint. Die exakte Bedeutung der Adsorptionswärme für die Mikrokomponente [ε_2 in Gleichung (II)] steht zur Zeit noch nicht ganz sicher fest. Doch haben wir aus der Erfahrung auch für ε_2 gewisse Anhaltspunkte, so dass es also den Schein hat, dass man die

---

[1]) Andererseits kann diese Aussage im allgemeinen nicht unbeschränkt gültig sein, wenn die zur Ausbildung einer neuen Oberflächenschicht nötige Zeit etwa mit der zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts erforderlichen Zeit vergleichbar oder sogar kleiner ist. Auf sehr schnelle Fällung sind also die hier dargestellten Überlegungen nicht in dieser einfachen Form anzuwenden. [2]) In der zitierten Arbeit sind die aus dem Experiment hergeleiteten Zahlenwerte der Energiedifferenz $(\varepsilon_2-\varepsilon_1)$ auf S. 541 aus Versehen unrichtig angegeben; sie sind noch mit der Gaskonstante ($R=2$ cal pro Grad) zu multiplizieren. [3]) L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **164**, 343. 1933.

fraktionierte Mitfällung unter den erwähnten Versuchsbedingungen wenigstens mit einiger Näherung aus thermochemischen Daten vorberechnen kann.

Diesem Ziel wollen wir in der vorliegenden Arbeit näherzukommen versuchen. Als erstes Beispiel soll der Zahlenwert des Verteilungsfaktors (λ) aus Adsorptionsmessungen hergeleitet werden. Im nächsten Abschnitt soll dann das Problem der Bedeutung von ε_2 behandelt werden, und im Anschluss daran wollen wir die Berechnung des Verteilungsfaktors auch ohne Adsorptionsversuche durchzuführen versuchen.

1. Berechnung des Verteilungsfaktors aus den Adsorptionswärmen.

In der vorangehenden Arbeit des Verfassers[1]) ist gezeigt worden, dass die Adsorptionswärme der Ionen eines einfachen Kristalls für die Anlagerung an der Oberfläche des betreffenden Kristalls aus seiner gesättigten wässerigen Lösung dem n-ten Bruchteil der negativen Lösungswärme gleich ist, wobei n die Zahl der Ionen des betreffenden Salzmoleküls bedeutet. Dieselbe Bedeutung wird die Adsorptionswärme auch bei Anwesenheit sehr geringer fremder Ionen beibehalten, solange diese die Eigenschaften des Systems noch nicht merklich beeinflussen. Besteht also in unserem obigem Beispiel die Mikrokomponente etwa aus einer unwägbaren Menge eines radioaktiven Körpers, so ist in Gleichung (II): $\varepsilon_1 = -\frac{L_1}{n}$ (L_1 = Lösungswärme der Makrokomponente). Wir brauchen also — um den Wert von λ nach Gleichung (II) zu berechnen — nur noch ε_2, die Adsorptionswärme der Mikrokomponente, zu kennen.

Die experimentelle Bestimmung von ε_2 geschieht mit Hilfe der bekannten Adsorptionsformel: $\frac{x}{y} = \frac{\Delta v}{V} \cdot e^{\frac{\varepsilon_2}{RT}}$, wo x und y die adsorbierte bzw. in der Lösung gebliebene Menge des Adsorptivs (hier der Mikrokomponente), Δv und V das Adsorptionsvolumen bzw. das Lösungsvolumen, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur bedeuten. Das Adsorptionsvolumen Δv wird dabei als konstant angesehen[2]), ähnlich wie bei der Adsorption von Gasen an festen Körpern.

[1]) L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **164**, 343. 1933. [2]) In der früheren Arbeit (loc. cit., S. 539) ist gezeigt worden, dass das Adsorptionsvolumen bei der Adsorption von fremden (nicht mischkristallbildenden) Ionen nicht von der Temperatur unabhängig ist. Die Adsorption von Actinium an Bariumsulfat nimmt sogar mit zunehmender Temperatur stark zu; ähnliches zeigten auch Versuche mit Blei-

Die Resultate der Versuche über die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Radium (in Form seines radioaktiven Isotops ThX[1])) an Bariumsulfat entnehmen wir aus Tabelle 1. Bei jeder Temperatur musste eine Reihe von Beobachtungen in verschiedenen Zeitpunkten ausgeführt werden, weil die eigentlichen Adsorptionsvorgänge in solchen Systemen durch die Umkristallisation des Adsorbens überdeckt werden. Die Abgrenzung dieses letzteren Effekts erfolgte durch graphische Analyse, deren Gang in der vorangehenden Arbeit des Verfassers beschrieben ist. Dabei wurde von den Zahlenwerten der Konstanten A_1, a_1, A_2, a_2 und y_∞ (siehe die Tabelle) Gebrauch gemacht. Die Zahlenwerte von $\frac{x}{y}$ für die „erste Stufe der Adsorption" $\left(\frac{x_1}{y_1}\right)$ sind im unteren Teil einer jeden Spalte der Tabelle (und auch der weiter unten folgenden Tabelle 2) zu finden. Über die zweite Stufe $\left(\frac{x_2'}{y_2'}\right.$ in den Tabellen$\left.\right)$ werden wir weiter unten kurz zu sprechen kommen.

Die Darstellung der Zahlenwerte von $\frac{x_1}{y_1}$ nach der obigen Adsorptionsformel führt zu folgendem Wert der Adsorptionswärme des Radiumions an Bariumsulfat: $\varepsilon_2 = 3{\cdot}069$ kcal. Andererseits berechnet sich die Lösungswärme des Bariumsulfats aus dem Temperaturgang seiner Löslichkeit[2]) zu: $L_1 = -5{\cdot}368$ kcal; nach dem oben Gesagten ist also die Adsorptionswärme des $Ba^{\cdot\cdot}$-Ions an der Bariumsulfatoberfläche ($n = 2$): $\varepsilon_1 = 2{\cdot}684$ kcal. Setzt man die Zahlenwerte in die Gleichung (II) ein, so ergibt sich für den Verteilungsfaktor bei 20° C Temperatur: $\lambda_{20} = 1{\cdot}93$. A. Doerner und M. Hoskins (loc. cit.) haben für dieses System aus Kristallisationsversuchen bei gewöhnlicher Temperatur einen Faktor $\lambda = 1{\cdot}7$ hergeleitet. Der oben berechnete Wert ist in ziemlich guter Übereinstimmung mit diesem experimentellen Befund.

---

sulfat—Actinium (L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **164**, 329. 1933) und einige Versuche mit Bariumsulfat—Thorium. Möglicherweise ist die augenscheinlich starke Zunahme der Zahl der Adsorptionsstellen (und damit auch des Adsorptionsvolumens) in diesen Beispielen teilweise auch durch die Tatsache begründet, dass sowohl bei dem actiniumhomologen Lanthansulfat wie auch bei dem Thoriumsulfat verschiedene stabile hydratisierte Salze bekannt sind, je nach der Temperatur. Solche Komplikationen liegen bei den hier behandelten Mischkristallsystemen nicht vor (vgl. auch die vorangehende Arbeit des Verfassers).

[1]) Herrn Dr. R. Mumbrauer (Kaiser Wilhelm-Institut, Berlin-Dahlem) danke ich für die Herstellung mehrerer ThX-Präparate. [2]) Die Löslichkeitsdaten sind aus den Landolt-Börnstein-Tabellen, 4. Aufl., entnommen.

Tabelle 1. Temperaturabhängigkeit der Adsorption von ThX (Radium) an Bariumsulfat. Adsorbens: 0·2 g $BaSO_4$ (Präparat B) in 60 cm³ Lösung. HCl = 0·02 norm.

Temperatur 0° C				10° C				20° C			
t (Stunden)	x %	y %	$y-y_\infty$ %	t (Stunden)	x %	y %	$y-y_\infty$ %	t (Stunden)	x %	y %	$y-y_\infty$ %
0·06	56·2	43·8	36·2	0·05	56·3	43·7	35·5	0·05	60·0	40·0	31·5
0·16	72·1	27·9	20·3	0·10	63·3	36·7	28·5	0·05	54·4	45·6	37·1
0·25	75·8	24·2	16·6	0·10	68·7	31·3	23·1	0·10	63·3	36·7	28·2
0·35	77·9	22·1	14·5	0·20	70·2	29·8	21·6	0·15	71·9	28·1	19·2
0·52	80·2	19·8	12·2	0·30	74·4	25·6	17·4	0·20	70·7	29·3	20·8
0·60	82·4	17·6	10·0	0·30	79·1	20·9	12·7	0·30	77·6	22·4	13·9
0·80	82·1	17·9	10·3	0·50	78·9	21·1	12·9	0·30	75·0	25·0	16·5
0·90	82·8	17·2	9·6	0·50	83·7	16·3	8·1	0·50	80·8	19·2	10·7
1·10	82·4	17·6	10·0	0·80	81·6	18·4	10·2	0·50	79·0	21·0	12·5
1·50	84·4	15·6	8·0	1·00	83·5	16·5	8·3	0·70	80·4	19·6	11·1
1·80	87·0	13·0	5·4	1·60	86·9	13·1	4·9	0·92	84·4	15·6	7·1
1·90	86·8	13·2	2·6	2·00	88·6	11·4	3·2	1·00	84·5	15·5	7·0
				2·90	90·8	9·2	1·7	1·40	85·6	14·4	5·9
								1·50	88·2	11·8	3·3
		$y_\infty = 7·6\%$				$y_\infty = 8·2\%$				$y_\infty = 8·5\%$	

0° C:
$A_1 = 0·235$; $A_2 = 0·166$
$a_1 = 8·77\, h^{-1}$; $a_2 = 0·628\, h^{-1}$
$x_1^0 = 52·3\,\%$; $y_1^0 = 47·7\,\%$
$\left(\frac{y_1}{x_1}\right)_0 = 0·912$
$x_2' = 75·8\,\%$; $y_2' = 24·2\,\%$
$\frac{y_2'}{x_2'} = 0·327$

10° C:
$A_1 = 0·25$; $A_2 = 0·192$
$a_1 = 8·0\, h^{-1}$; $a_2 = 0·839\, h^{-1}$
$x_1^0 = 47·6\,\%$; $y_1^0 = 52·4\,\%$
$\left(\frac{y_1}{x_1}\right)_0 = 1·10$
$x_2' = 72·6\,\%$; $y_2' = 27·4\,\%$
$\frac{y_2'}{x_2'} = 0·377$

20° C:
$A_1 = 0·265$; $A_2 = 0·224$
$a_1 = 10·2\, h^{-1}$; $a_2 = 1·18\, h^{-1}$
$x_1^0 = 42·6\,\%$; $y_1^0 = 57·4\,\%$
$\left(\frac{y_1}{x_1}\right)_0 = 1·35$
$x_2' = 69·1\,\%$; $y_2' = 30·9\,\%$
$\frac{y_2'}{x_2'} = 0·447$

30° C				40° C			
t (Stunden)	x %	y %	$y-y_\infty$ %	t (Stunden)	x %	y %	$y-y_\infty$ %
0·05	52·5	47·5	38·7	0·05	53·6	46·4	37·0
0·10	63·2	36·8	28·0	0·10	66·0	34·0	24·6
0·17	68·9	31·1	22·3	0·20	69·8	30·2	20·8
0·20	75·6	24·4	15·6	0·30	77·9	22·1	12·7
0·30	73·3	26·7	17·9	0·40	78·1	21·9	12·5
0·40	76·6	23·4	14·6	0·50	82·0	18·0	8·6
0·50	77·5	22·5	13·7	0·60	81·1	18·9	9·5
0·70	82·1	17·9	9·1	0·73	81·0	19·0	9·6
0·90	84·9	15·1	6·3	0·80	83·2	16·8	7·4
1·13	86·7	13·3	4·4	1·05	84·9	15·0	5·6
1·53	87·9	12·1	3·3	1·20	88·0	12·0	2·6
2·00	89·6	10·4	1·6	1·50	88·6	11·4	2·1
				1·80	89·1	10·9	1·5
				2·25	91·1	8·9	—
				2·35	89·8	10·2	0·8
				3·20	90·4	9·6	0·2
		$y_\infty = 8·8\%$				$y_\infty = 9·4\%$	

30° C:

$A_1 = 0·25; \quad A_2 = 0·264$

$a_1 = 14·8\,h^{-1}; \quad a_2 = 1·48\,h^{-1}$

$x_1^0 = 38·8\,\%; \quad y_1^0 = 61·2\,\%$

$$\left(\frac{y_1}{x_1}\right)_0 = 1·58$$

$x'_2 = 64·8\,\%; \quad y'_2 = 35·2\,\%$

$$\frac{y'_2}{x'_2} = 0·543$$

40° C:

$A_1 = 0·285; \quad A_2 = 0·280$

$a_1 = 18·97\,h^{-1}; \quad a_2 = 1·79\,h^{-1}$

$x_1^0 = 34·1\,\%; \quad y_1^0 = 65·9\,\%$

$$\left(\frac{y_1}{x_1}\right)_0 = 1·93$$

$x'_2 = 62·6\,\%; \quad y'_2 = 37·4\,\%$

$$\frac{y'_2}{x'_2} = 0·597$$

2. Versuche über die Deutung der Adsorptionswärme der Mikrokomponente.

Für die Berechnung der Adsorptionswärme eines Ions an einem fremden Gitter müsste man die Oberflächenstruktur, ausserdem auch die Deformierbarkeiten der einzelnen Ionen im Gitterverband der Oberfläche usw. sehr genau kennen, was zur Zeit selbst bei ganz einfachen Gittern auf grosse Schwierigkeiten stösst[1]). Indessen lässt sich aus unseren bisherigen Erfahrungen die Schlussfolgerung ziehen, dass man als Resultante aller dieser — zur Zeit schwer zu übersehenden — Elementargrössen auch in dem Falle der Adsorption eines fremden Ions oft die einfachen thermochemischen Grössen wird einsetzen

[1]) Vgl. E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, S. 125 bis 126.

können. Es sei darauf hingewiesen, dass bei der Adsorption von Gasen an festen Körpern ähnliche Grössen für die Adsorptionsenergie gefunden wurden (wenigstens der Grössenordnung nach) wie die Verdampfungswärme des betreffenden Gases[1]). Analogerweise muss man erwarten, dass die Adsorptionswärme für die Anlagerung eines Lösungsions an heteropolaren festen Salzen ihrem Zahlenwert nach nicht wesentlich von (dem n-ten Bruchteil) der Lösungswärme der Adsorptionsverbindung[2]) abweichen wird. Dies ist in noch höherem Masse in Mischkristallsystemen zu erwarten, also in den Fällen, wo das adsorbierende Salz eine ähnliche Struktur hat wie das Gitter der Adsorptionsverbindung. Die kleinen Unterschiede in der Struktur der beiden Gitter werden sich an der Oberfläche nur in untergeordnetem Masse bemerkbar machen.

Betrachten wir z. B. die Adsorption eines Radiumions, das eine Mal an der Radiumsulfat-, das andere Mal an der Bariumsulfatoberfläche. In beiden Fällen wird der grösste Teil der Anlagerungsarbeit an den Aktivstellen von den gegenseitigen Anziehungskräften zwischen dem $Ra^{\cdot\cdot}$- und dem SO_4''-Ion geleistet; erst in zweiter Linie wird man an solchen Stellen die von den in der Umgebung der betreffenden Stelle sitzenden $Ra^{\cdot\cdot}$- bzw. $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen der Oberfläche herrührenden abstossenden Kräfte berücksichtigen müssen. Ist nun die geometrische Struktur der durchschnittlichen Aktivstellen an den beiden Gitteroberflächen nahe gleich, dann wird also die Anlagerung des $Ra^{\cdot\cdot}$-Ions an Bariumsulfat gegenüber dem Radiumsulfat nur wenig durch den Umstand modifiziert, dass nun keine $Ra^{\cdot\cdot}$-, sondern $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen um das SO_4''-Ion der Anlagerungsstelle herum in der Oberfläche sitzen. In diesem Falle wird also auch die Zahl der Adsorptionsstellen und der elementaren Adsorptionsvolumina für das $Ra^{\cdot\cdot}$-Ion an Bariumsulfat ungefähr dieselbe sein wie für das $Ba^{\cdot\cdot}$-Ion. Ist die Struktur der durchschnittlichen Aktivstellen an den beiden Gittern merklich verschieden, so werden diese Überlegungen ihre näherungsweise Gültigkeit doch beibehalten, wenn die Deformierbarkeit des Adsorptivions gross ist[3]). Im allgemeinen wird aber die obige einfache Beziehung

[1]) Vgl. E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, S. 166. [2]) Nach kinetischen Untersuchungen des Verfassers (Z. physikal. Ch. (A) **164**, 327. 1933) ist die Wahrscheinlichkeit der Dehydratation (also auch der gittermässigen Anlagerung) eines Ions an Grenzflächen eine für die ganze Adsorptionsverbindung (also nicht nur für das Adsorptivion allein) charakteristische Grösse. [3]) Näheres über den Einfluss der Ionendeformierbarkeit auf die Adsorptionserscheinungen im allgemeinen siehe bei K. Fajans und T. Erdey-Grúz, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 139. 1931.

zwischen Lösungswärme und Adsorptionswärme um so mehr an Gültigkeit verlieren, je weniger ähnlich die beiden Gitterstrukturen sind.

Leider können wir den aus der Adsorption des Radiums an Bariumsulfat oben erhaltenen Zahlenwert der Adsorptionswärme nicht mit der Lösungswärme des Radiumsulfats vergleichen, weil diese letztere nicht bekannt ist. Weniger geeignet für einen solchen Vergleich ist das System Bariumsulfat—*Th* B (Blei). Das *Th* B bildet zwar Mischkristalle mit dem Bariumsulfat, der Zahlenwert des Verteilungsfaktors ändert sich aber nach den Versuchen von H. KÄDING [1]) innerhalb ziemlich weiter Grenzen, je nach den Versuchsbedingungen [2]).

Trotzdem wurde die Adsorptionsenergie auch in diesem System gemessen, um zu sehen, ob wenigstens eine grössenordnungsmässige Übereinstimmung mit der halben negativen Lösungswärme des Bleisulfats vorhanden ist. Die Ergebnisse der einzelnen Beobachtungen sind in Tabelle 2 enthalten.

Aus den Zahlenwerten des Adsorptionsverhältnisses $\left(\frac{x_1}{y_1}\right)$ bei verschiedenen Temperaturen berechnet sich nach der obigen Adsorptionsgleichung: $\varepsilon_2 = 2{\cdot}12$ kcal [3]). Demgegenüber ergibt sich die Lösungswärme des Bleisulfats aus der Temperaturabhängigkeit seiner Löslichkeit [4]) zu $L_2 = -3{\cdot}30$ kcal, der Wert der Adsorptionswärme sollte also hiernach: $-\frac{L_2}{2} = 1{\cdot}65$ kcal betragen. Die Abweichung der beiden Zahlenwerte ist also in diesem System schon etwa 26%. Rechnet man mit der experimentell gefundenen Adsorptionswärme, so errechnet sich für λ bei 20° C der Wert: $\lambda_{20} = 0{\cdot}39$, während die Annahme: $\varepsilon_2 = -\frac{L}{2}$ zu dem Wert: $\lambda_{20} = 0{\cdot}21$ führen würde. Die direkten Kristallisationsversuche führten — wie es oben schon erwähnt wurde — zu keinem eindeutigen Resultat [5]).

[1]) H. KÄDING, Diss., S. 35, Berlin 1931. [2]) Bei einem Teil der Versuche von H. KÄDING wurde das Bariumsulfat in Anwesenheit von $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen schnell ausgefällt. Ob es sich bei diesen raschen Fällungen um gestörte (unvollkommene) Adsorptionsgleichgewichte handelt oder ob die Adsorptionsvolumina des $Pb^{\cdot\cdot}$- und des $Ba^{\cdot\cdot}$-Ions an Bariumsulfat nicht ganz streng gleich sind, lässt sich zur Zeit nicht mit Sicherheit entscheiden (vgl. auch die Anm. 2 auf S. 366). [3]) Bei der Berechnung wurden die Adsorptionswerte bei 10°, . . ., 40° C der Reihe nach mit dem bei 0° C erhaltenen kombiniert. Als Mittelwert der so erhaltenen Zahlen ergab sich 2·12 kcal. [4]) Die Löslichkeitsdaten sind aus den LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen, 4. Aufl., entnommen. [5]) Bei langsamer Kristallisation von Bariumsulfat in Anwesenheit von *Th* B hat H. KÄDING (loc. cit.) Faktoren gefunden, deren Zahlenwerte zwischen etwa 0·1 und 0·7 zu liegen scheinen. Ein direkter Vergleich

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Blei (Blei) an Bariumsulfat.
Adsorbens: 0·2 g $BaSO_4$ (Präparat C). Volumen: 60 cm³. $HCl_3 = 0·02$ norm.

Temperatur 0° C				10° C				20° C			
t (Stunden)	x %	y %	$y-y_\infty$ %	t (Stunden)	x %	y %	$y-y_\infty$ %	t (Stunden)	x %	y %	$y-y_\infty$ %
0·06	67·0	33·0	31·5	0·05	65·3	34·7	33·1	0·05	66·3	33·7	31·9
0·10	69·1	30·9	29·4	0·10	72·3	27·7	26·1	0·10	73·5	26·5	24·7
0·20	75·1	24·9	23·4	0·20	79·8	20·2	18·6	0·15	78·0	22·0	20·2
0·28	77·7	22·3	20·8	0·30	82·4	17·6	16·0	0·20	83·0	17·0	15·2
0·50	82·0	18·0	16·5	0·50	87·3	12·7	11·1	0·30	85·4	14·6	12·8
0·70	84·2	15·8	14·3	1·10	91·4	8·6	7·0	0·30	84·8	15·2	13·4
0·90	84·8	15·2	13·7	1·50	93·8	6·2	4·6	0·40	88·3	11·7	10·9
1·30	89·6	10·4	8·9	1·90	95·6	4·4	2·8	0·50	90·1	9·9	8·1
1·80	91·0	9·0	7·5	3·0	97·5	2·5	0·9	0·60	91·3	8·7	6·9
4·20	96·7	3·3	1·8					0·70	92·2	7·8	6·0
12·4	98·1	1·9	0·4					1·00	94·2	5·8	4·0
								1·20	95·4	4·6	2·8
								1·40	94·64	5·36	3·5
								1·60	96·4	3·6	1·8
		$y_\infty = 1·5\%$				$y_\infty = 1·6\%$				$y_\infty = 1·8\%$	

0° C:

$A_1 = 0·170;\quad A_2 = 0·200$

$a_1 = 6·0\,h^{-1};\quad a_2 = 0·59\,h^{-1}$

$x_1^0 = 61·5\,\%;\quad y_1^0 = 38·5\,\%$

$\left(\frac{y_1}{x_1}\right)_0 = 0·626$

$x_1^0 = 78·5\,\%;\quad y_1^0 = 21·5\,\%$

$\frac{y_2'}{x_2'} = 0·274$

10° C:

$A_1 = 0·22;\quad A_2 = 0·195$

$a_1 = 9·66\,h^{-1};\quad a_2 = 0·966\,h^{-1}$

$x_1^0 = 56·9\,\%;\quad y_1^0 = 43·1\,\%$

$\left(\frac{y_1}{x_1}\right)_0 = 0·759$

$x_1^0 = 78·9\,\%;\quad y_1^0 = 21·1\,\%$

$\frac{y_2'}{x_2'} = 0·267$

20° C:

$A_1 = 0·23;\quad A_2 = 0·196$

$a_1 = 10·45\,h^{-1};\quad a_2 = 1·63\,h^{-1}$

$x_1^0 = 55·6\,\%;\quad y_1^0 = 44·4\,\%$

$\left(\frac{y_1}{x_1}\right)_0 = 0·80$

$x_2' = 78·6\,\%;\quad y_2' = 21·4\,\%$

$\frac{y_2^1}{x_2^1} = 0·272$

30° C				40° C			
t (Stunden)	x %	y %	$y - y_\infty$ %	t (Stunden)	x %	y %	$y - y_\infty$ %
0·05	66·7	33·3	31·4	0·05	65·5	34·5	31·9
0·10	71·8	28·2	26·3	0·10	80·78	19·22	16·62
0·15	79·8	20·2	18·3	0·15	83·1	16·9	14·3
0·20	83·3	16·7	14·8	0·20	87·2	12·8	10·2
0·30	87·1	12·9	11·0	0·30	89·73	10·27	7·67
0·40	89·4	10·6	8·7	0·40	92·8	7·2	4·60
0·50	87·3	12·7	10·8	0·50	94·06	5·94	3·34
0·60	93·0	7·0	5·1	0·70	95·0	5·0	2·4
0·90	94·5	5·5	3·5	0·90	95·8	4·2	1·6
1·20	96·1	3·9	1·9	1·10	96·65	3·35	0·75
1·70	96·7	3·3	1·4	1·50	96·8	3·2	0·6
3·0	97·8	2·2	0·3	2·00	96·4	3·6	1·0
				2·60	97·2	2·80	0·20
		$y_\infty = 1·9$ %				$y_\infty = 2·6$ %	

30° C:

$A_1 = 0·27; \quad A_2 = 0·20$

$a_1 = 16·15\,h^{-1}; \quad a_2 = 1·95\,h^{-1}$

$x_1^0 = 51·1\,\%; \quad y_1^0 = 48·9\,\%$

$$\left(\frac{x_1}{y_1}\right)_0 = 0·957$$

$x_2' = 78·1\,\%; \quad y_2' = 21·9\,\%$

$$\frac{y_2'}{x_2'} = 0·280$$

40° C:

$A_1 = 0·785; \quad A_2 = 0·19$

$a_1 = 18·4\,h^{-1}; \quad a_2 = 3·07\,h^{-1}$

$x_1^0 = 49·9\,\%; \quad y_1^0 = 50·1\,\%$

$$\left(\frac{y_1}{x_1}\right)_0 = 1·0$$

$x_2' = 78·4\,\%; \quad y_2' = 21·6\,\%$

$$\frac{y_2'}{x_2'} = 0·276$$

Ein anderes, experimentell eingehend untersuchtes System, dessen eine Komponente aus einem Bleisalz besteht, ist das System Bariumnitrat—*Th* B (Blei). Dieses System führte zu eindeutig bestimmten Verteilungsfaktoren, und zwar ergab sich bei schneller Kristallisation — für die unsere Vorstellungen gelten — bei 0° C der Faktot $\lambda_0 = 0·33$[1]). Demgegenüber führt die Rechnung nach Gleichung (II) zu folgendem Wert: Die Lösungswärme von Bariumnitrat (1 Grammol Salz auf 400 Grammole Wasser aufgelöst) beträgt[2]): $L_1 = -9·40$ kcal, die von

unserer Resultate mit diesen Befunden ist nur in sehr grober Näherung möglich, weil die oben entwickelten Vorstellungen nur auf verhältnismässig schnellere Kristallisationen angewandt werden können.

[1]) R. Mumbrauer, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 113. 1931. [2]) Landolt-Börnstein-Tabellen, 4. Aufl., S. 878 bzw. 881. Es wurden die auf grössere Konzentra-

Bleinitrat (unter denselben Bedingungen): $L_2 = -7{\cdot}61$ kcal; $n_1 = n_2 = 3$. Es ist also bei 0° C Temperatur: $\lambda_0 = e^{-\frac{596{\cdot}7}{2{\cdot}272}} = 0{\cdot}336$. Hier ist also die Übereinstimmung vollständig. Andere Beispiele konnten für die Berechnung leider nicht herangezogen werden, denn die meisten Kristallisationsversuche sind bisher mit Radiumsalzen durchgeführt worden, deren Lösungswärmen aber nicht bekannt sind.

Diskussion.

Die Vorstellung, dass die Entstehung eines aus mehreren Komponenten bestehenden Kristalls (Mischkristalls) auf Adsorptionserscheinungen zurückgeführt werden kann, erwies sich in letzterer Zeit als einer der sicheren Wegweiser auf der Suche nach den Gesetzmässigkeiten, die solche Systeme beherrschen. Ausser der oben schon erwähnten Arbeit von H. DOERNER und M. HOSKINS sei unter anderem auf die Untersuchungen von E. M. KOLTHOFF[1]) verwiesen, der eine allgemeine Theorie der Mitfällungen unter Berücksichtigung der Adsorptionserscheinungen entwickelt hat. Die folgerichtige Anwendung dieses Prinzips für die kinetischen Vorgänge an Phasengrenzen führt dann zu einem ähnlichen Bild über das Zustandekommen eines Mischkristalls wie die KOSSELschen und STRANSKIschen sukzessiven Aneinanderlagerungen der entgegengesetzt geladenen Ionen beim Wachstum eines einfachen Kristalls.

Damit soll aber nicht etwa gesagt werden, dass alle Gesetzmässigkeiten der Mischkristallbildung aus dem erwähnten einzigen Prinzip hergeleitet werden können[2]). Die fraktionierte Mitfällung in solchen Systemen kann unter bestimmten Arbeitsbedingungen nicht mit der oben behandelten logarithmischen Gleichung, sondern mit einer, dem NERNST-BERTHELOTschen Verteilungssatz entsprechenden Formel beschrieben werden[3]), die oft eine andere Teilungskonstante enthält

tionen bezogenen Angaben gewählt, weil es sich im vorliegenden konkreten Falle um gesättigte Lösungen handelt. Die Verdünnungswärme von Bariumnitrat und Bleinitrat scheinen in diesen Konzentrationsgebieten ungefähr von derselben Grössenordnung zu sein (LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen, 5. Aufl., S. 1561 bzw. Erg.Bd. II, S. 1541).

[1]) E. M. KOLTHOFF, J. physical Chem. **36**, 860. 1932. [2]) Vgl. über diese Frage: H. KÄDING, R. MUMBRAUER und N. RIEHL, Z. physikal. Ch. (A) **161**, 362. 1932. [3]) L. M. HENDERSON und F. C. KRACEK, J. Am. chem. Soc. **49**, 738. 1927. V. CHLOPIN, Z. anorg. Ch. **143**, 97. 1925. V. CHLOPIN und N. NIKITIN, Z. anorg. Ch. **166**, 311. 1927. V. CHLOPIN und A. POLESSITZKY, Z. anorg. Ch. **172**,

als die logarithmische Gleichung. Schon dieser Umstand spricht dafür, dass die erwähnte Analogie zu dem Wachstum eines einfachen Kristalls sich in den Mischkristallsystemen nicht vollständig durchführen lässt.

Ein wesentlicher Grund hierfür wird wohl darin zu suchen sein, dass die Adsorptionswärme (für die Anlagerung an der Oberfläche) in den Mischkristallsystemen im allgemeinen nicht der Einlagerungswärme (für den Einbau in das Innere des Kristalls) gleich sein kann. Bei unserer obigen Deutung der Adsorptionswärme der mitgefällten Komponente gingen wir von der Annahme aus, dass die Unterschiede in den Gitterstrukturen der beiden Komponenten an der Oberfläche sich nur noch wenig bemerkbar machen — eine Annahme, die für das Innere des Kristalls sicher nicht mehr zutreffen wird, selbst näherungsweise nicht. Demgegenüber sind die Anlagerungs- und die Einlagerungsarbeiten für die Ionen eines einfachen Kristalls zahlenmässig einander gleich[1]).

Diese Auffassung wird auch durch die oben angeführten Versuche unterstützt. Betrachten wir die Anlagerung von $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen in den tieferen Schichten einer Bariumsulfatoberfläche, so finden wir, dass schon die Adsorptionswerte für die „zweite Stufe“ der Anlagerung $\left(\frac{x_2'}{y_2'}\right.$ in Tabelle 2, S. 372$\left.\right)$ einen ganz anderen Temperaturgang aufweisen, als diejenigen für die erste Stufe der Anlagerung (Adsorption im eigentlichen Sinne des Wortes). Die Anlagerungswärme hat also hier schon für die zweite Stufe einen anderen Wert als für die erste. Wird also die Kristallisation so langsam geführt, dass die Ionen nicht nur an den jeweiligen — verhältnismässig noch beweglichen — Anlagerungsstellen, sondern in der ganzen Oberflächenschicht sich ins Gleichgewicht mit der Lösung setzen können, dann wird der Zahlenwert des Verteilungsfaktors λ in Gleichung (II) oft ein anderer sein als bei schneller Kristallisation. Versuche von N. Riehl und H. Käding[2]) zeigen in der Tat, dass der Wert von λ für ein und dasselbe System häufig auch von der Kristallisationsgeschwindigkeit abhängt.

---

310. 1928. V. Chlopin, A. Polessitzky und P. Tolmatscheff, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 57. 1929. Die Feststellung der Arbeitsbedingungen, unter denen nur die eine oder nur die andere der beiden Gleichungen angewandt werden kann, findet sich bei O. Hahn, H. Käding und R. Mumbrauer, Ber. Berl. Akad. **1930**, 547.

[1]) L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **164**, 343. 1933. [2]) N. Riehl und H. Käding, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 180. 1930.

Zusammenfassung.

Der isomorphe Einbau kleiner Substanzmengen in grössere Mengen eines aus seiner übersättigten Lösung auskristallisierenden Salzes wurde als eine Reihenfolge von elementaren Adsorptionsprozessen betrachtet, vorausgesetzt, dass die Kristallisation verhältnismässig schnell erfolgt. Auf Grund dieser Vorstellung wurde eine zahlenmässige Darstellung der fraktionierten Kristallisation mit Hilfe der Adsorbierbarkeiten der Komponenten versucht. Die Adsorbierbarkeiten können nun durch die Adsorptionswärmen der Komponenten allein nahezu vollständig charakterisiert werden, weil die Adsorptionsvolumina in Mischkristallsystemen näherungsweise gleich sind. Die aus den Adsorptionswärmen hergeleiteten Verteilungsfaktoren für die fraktionierte Kristallisation wurden bei dem System $BaSO_4'' - Ra^{\cdot\cdot}$ in guter, bei dem System $BaSO_4'' - Pb^{\cdot\cdot}$ in grössenordnungsmässiger Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden.

Die Berechnung der Adsorptionswärmen für alle Komponenten des Mischkristalls scheint zur Zeit im allgemeinen noch nicht möglich. Sind aber die Gitterstrukturen der miteinander Mischkristall bildenden Salze sehr ähnlich, so lässt sich die Anlagerung der einzelnen Komponenten auch an dem Mischkristall durch dieselbe Energiemenge kennzeichnen wie an dem reinen Gitter der betreffenden Komponente. Für die Vorberechnung der fraktionierten Mitfällung ist also in diesem Falle nur die Kenntnis der Lösungswärmen der Komponenten nötig. Das Resultat der bei dem System Bariumnitrat—*Th* B (Blei)nitrat in diesem Sinne durchgeführten Rechnung ist in guter Übereinstimmung mit den direkten Kristallisationsversuchen gefunden worden.

Den Herren Prof. Dr. Otto Hahn, Berlin-Dahlem, und Prof. Dr. Julius v. Weszelszky, Budapest, danke ich für viele Diskussionen und für das Interesse an der Arbeit.

Budapest (Ungarn), Radiologisches Institut der Pázmány-Péter-Universität.

Aktivitätskoeffizienten der Salpetersäure.

Von

Friedrich Hartmann und Peter Rosenfeld.

(Eingegangen am 4. 3. 33.)

Die Gefrierpunkte wässeriger Salpetersäure im Bereich von 0·03 bis 6·6 Mol auf 1000 g Wasser wurden gemessen; die Aktivitätskoeffizienten wurden berechnet.

Die Gefrierpunkte wässeriger Lösungen von Salpetersäure sind nur in dem Bereich bis 3·5 Mol auf 1000 g Wasser mit genügender Genauigkeit bekannt. Da Dampfdruckmessungen in dieser Konzentration noch mit erheblichen Fehlern behaftet sind, erwies es sich zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten als notwendig, die Messung von Gefrierpunkten über einen grösseren Bereich auszudehnen. Als genauere kryoskopische Messungen kommen die von F. H. Loomis[1]), W. A. Roth und P. Luy[2]), W. A. Roth und A. Abel[3]), von A. Abel[4]) sowie die von E. Abel, O. Redlich und B. v. Lengyel[5]) in Betracht. Einige kleine, aber immerhin die Fehlergrenzen übersteigende Abweichungen zwischen den Ergebnissen dieser Autoren liessen die Durchführung einer neuen vollständigen Messreihe auch in dem schon bearbeiteten Konzentrationsbereich wünschenswert erscheinen. Unsere Messungen erstrecken sich dementsprechend von 0·03 bis 6·6 Mol auf 1000 g Wasser.

Apparat. Die Messanordnung schliesst sich an die von L. H. Adams[6]) an. In einer auf 0° gehaltenen Kiste stehen zwei Dewar-Gefässe von 1000 cm³ Inhalt; das eine dient zur Aufnahme des zu untersuchenden Gemisches von Eis und Salpetersäurelösung, das andere wird durch ein reines Eis–Wasser-Gemenge auf 0° gehalten, so dass ein zehnlötstelliges Thermoelement, dessen Schenkel in den beiden Gefässen stecken, direkt die Gefrierpunktserniedrigung anzeigt. Die technische Ausführung der Apparatur übernahmen wir im wesentlichen von E. Abel, O. Redlich und B. v. Lengyel, nur wurde statt der von ihnen benützten Pumprührung eine

1) F. H. Loomis, Lieb. Ann. **60**, 523. 1897. 2) W. A. Roth und P. Luy in Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikal.-chem. Tabellen, S. 1442. 3) W. A. Roth und A. Abel in Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. I, S. 794. 4) A. Abel in Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 1472. 5) E. Abel, O. Redlich und B. v. Lengyel, Z. physikal. Ch. **132**, 189. 1928. 6) L. H. Adams, J. Am. chem. Soc. **37**, 481. 1915.

Kombination von mechanischer und Luftrührung benutzt. Erstere musste wegen des in das DEWAR-Gefäss hineinragenden Thermoelements als streng geführte Hubrührung ausgebaut werden; ein Glasrührer wurde mittels Motors und Exzenters sechsmal in der Minute gehoben und gesenkt, wobei Führungsstangen ein Verdrillen verhinderten. An dem unteren Teil des Rührerschaftes waren zwei horizontale Platindrahtnetze im Abstand von 7 cm angeschmolzen, zwischen denen sich während des Versuchs das Eis befand, das mit der Lösung ins Gleichgewicht kommen sollte. Da die Drahtnetze dem DEWAR-Gefäss gut angepasst waren, wurde das Eis wie ein Kolben in der Flüssigkeit hin- und herbewegt. Als Rührerschaft wurde ein Glasrohr benutzt, durch das vorgekühlte Druckluft periodisch eingeblasen wurde. Die Güte der Rührung geht aus der Kürze der Zeit (20 Minuten), die zur vollkommenen Einstellung des Gleichgewichts notwendig war, hervor.

Diese Anordnung wurde nur bis zu Konzentrationen von 2 Mol auf 1000 g Wasser verwendet. Zur Messung konzentrierterer Lösungen war eine Abänderung notwendig, weil 1. zur Füllung des 1-Liter-DEWAR-Gefässes zu grosse Substanzmengen erforderlich waren, 2. das zehnlötstellige Thermoelement eine zu grosse Wärmeableitung hatte und 3. die grössere Temperaturdifferenz gegen die auf 0° temperierte Umgebung (maximal 34°) einen zu starken Gang hervorrief. Dementsprechend wurde ein kleines DEWAR-Gefäss von 350 cm³ Fassungsvermögen, das das Eis—Lösungs-Gemisch enthielt, in einem zweiten grösseren DEWAR-Becher stabil fixiert und letzterer mit einem doppelwandigen Kupferdeckel von 200 cm³ Fassungsvermögen verschlossen. Aus diesem wurde Äther (oder für die tiefsten Temperaturen Chloräthyl) unter vermindertem Druck abgesaugt und auf diese Weise die Wärmeableitung nach oben ausgeschaltet. Die Temperatur des Kupferdeckels, die etwas tiefer als die der Versuchslösung gehalten wurde, konnte durch ein auf ihm aufgelötetes Thermoelement gemessen und durch Regulierung der Sauggeschwindigkeit mit Hilfe eines Kegelventils konstant gehalten werden. Wir konnten so mit einer Ätherfüllung durch ungefähr 3 Stunden eine Temperatur von −25°, mit Chloräthyl −44° aufrecht halten. An Stelle des zehnlötstelligen Thermoelements trat ein einlötstelliges, dessen Empfindlichkeit bei konzentrierteren Lösungen völlig ausreichend war. Mit dieser Anordnung massen wir die Gefrierpunkte in Konzentrationen von 0·8 bis 6·6 Mol pro 1000 g Wasser, so dass sich bei 0·8 bis 2 Mol die Messbereiche beider Anordnungen überdecken.

Thermoelement und Kompensationsanordnung. Die Thermoelemente wurden aus Kupferdraht und aus Konstantandraht, der auf Homogenität geprüft war, hergestellt. Bei dem zehnlötstelligen Thermoelement wurden die einzelnen Lötstellen in ganz dünne, etwa 1 cm lange, unten zugeschmolzene Glasröhrchen gesteckt[1]) und durch leichtes Erwärmen darin fixiert. Die Lötstellen wurden in drei Etagen dicht übereinander angeordnet, so dass trotz des geringen Thermometerquerschnitts eine verlässliche Isolation erreicht werden konnte. Zur Kompensation standen ein Apparat nach DIESSELHORST[2]) von O. Wolff, Berlin und ein ZERNIKE-Spiegelgalvanometer, Type Zc der Firma Kipp & Zonen, Delft, zur Verfügung. Letzteres hatte einen inneren Widerstand von 26 Ohm und einen Grenzwiderstand von

[1]) Diesen Kunstgriff verdanken wir Herrn Dr. K. SCHWARZ. [2]) DIESSELHORST, Z. Instr. **26**, 297. 1906. **28**, 1. 1908.

450 Ohm; es wies bei einem Skalenabstand von 2 m und dem verwendeten äusseren Widerstand von etwa 80 Ohm eine Empfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-8}$ Volt pro Skalenteil auf. Daher entsprachen einer Temperaturdifferenz von 0·001° beim zehnlötstelligen Thermoelement 40 Skalenteile; die Ablesegenauigkeit betrug 1 Skalenteil.

Die ausserordentlich kleinen Werte der zu messenden Spannungen im Verein mit der Forderung grosser Genauigkeit verlangten einen sehr sorgfältigen Schutz der Anordnung gegen parasitische elektromotorische Kräfte. Zu sämtlichen Drähten, Verbindungen und Klammern wurde reines Kupfer verwendet. Im hiesigen Institut werden für derartige Anordnungen auf Grund vielfacher Erfahrungen kupferne Starkstromhebelschalter benutzt, die auf Pertinax montiert sind. Diese zeichnen sich auch vor wesentlich kostspieligeren Schaltern durch praktisch vollkommene Störungsfreiheit aus. Der Versuchsraum wurde innerhalb ½° auf konstanter Temperatur gehalten, das Galvanometer steckte in einem doppelwandigen Turm aus Pappendeckel, der mit Watte ausgefüllt war. Die ganze elektrische Einrichtung stand zum Schutz gegen von aussen kommende vagabundierende Strömung (nach White) auf Messingplatten, die, miteinander leitend verbunden, eine wirksame Abschirmung bildeten. Der Schutz der ganzen Schaltung gegen äussere elektrische Störungen wurde durch Blindversuche nachgeprüft, bei denen die elektromotorische Kraft des Thermoelements gemessen wurde, wenn sich dessen beide Schenkel in zwei Dewar-Gefässen befanden, die beide mit einem reinen Eis—Wasser-Gemisch gefüllt waren. Im Bereich verdünnter Lösungen wurde vor jedem Versuch eine solche Probe vorgenommen. Die gemessene elektromotorische Kraft betrug nur wenige Hundertstel Mikrovolt und erwies sich innerhalb $2 \cdot 10^{-8}$ Volt als konstant. Der jeweils gefundene Wert wurde als „Eiskorrektur" von dem eigentlichen Messwert abgezogen.

Eichungen. Die Eichung der beiden Thermoelemente geschah mit Hilfe von zwei Fixpunkten (Quecksilbererstarrungspunkt bei — 38·87° und Glaubersalz-Umwandlungspunkt bei 32·384°) sowie durch Vergleich mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Platinwiderstandsthermometer. Die Herstellung des Na_2SO_4-Umwandlungspunktes bietet keinerlei Schwierigkeiten; wir erhielten eine Konstanz von 0·002° innerhalb 2½ Stunden. Für die Messung des Quecksilbererstarrungspunktes erwies sich folgendes Verfahren als das beste: In einem Alkohol—Kohlensäure-Bad von etwa — 50° wird durch mehrmalige Destillation gereinigtes Quecksilber in einer Jenaer Eprouvette vollkommen zum Erstarren gebracht, so dass das hineingesteckte Thermoelement fest einfriert. Die aus dem Bade herausgenommene Eprouvette wird nach raschem Abtrocknen in eine etwas weitere gesteckt und diese in ein dauernd auf — 38° bis — 39° erhaltenes Kohlensäurebad gegeben. Das Quecksilber erwärmt sich bis zum Schmelzpunkt, seine Temperatur bleibt dann stundenlang auf wenige Tausendstel Grad konstant. Anschliessend daran wurde durch Temperaturerniedrigung des Aussenbades das Erstarren des gerade geschmolzenen Quecksilbers verfolgt. Auch hier ergab sich stundenlange Konstanz bei einem Wert, der um 0·004° von dem ersten verschieden war. Eine Wiederholung am anderen Tage ergab die gleichen Resultate. Die weitere Eichung der Thermoelemente geschah durch mehrmaligen Vergleich mit einem von der Firma Heraeus, Hanau, gelieferten, von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Platinwiderstandsthermometer bei — 20°, — 10°, + 10°, + 20° und + 30°. Der Widerstand des letzteren betrug 10·9310 Ohm und seine

Temperaturabhängigkeit war durch die Eichung in der Weise bekannt, dass in dem benutzten Intervall Temperaturbestimmungen mit einer Genauigkeit von 0·001° bis 0·002° vorgenommen werden konnten. Der DIESSELHORSTsche Apparat war mit einer von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten 1-Ohm-Büchse geprüft. Als Spannungsnormale dienten drei von uns hergestellte WESTON-Normalelemente, die sich beständig in einem 25°-Thermostaten befanden und deren elektromotorische Kräfte sich voneinander nur um wenige Hunderttausendstel Volt unterschieden. Die Beziehung zwischen Temperatur und elektromotorischer Kraft der Thermoelemente liess sich durch eine vierkonstantige Formel beschreiben, in der das Glied vierter Ordnung nur wenig ins Gewicht fiel. Der durch Ausgleichsrechnung gefundene mittlere Fehler der Eichung betrug bei dem zehnlötstelligen Thermoelement 0·03%, bei dem einlötstelligen 0·05%.

Substanzen und Analyse. Die zur Verwendung gelangte Mercksche Salpetersäure p. a. wurde vor Gebrauch zweimal im Vakuum destilliert. Das verwendete Wasser war durch doppelte Destillation gereinigt worden; das Eis wurde aus diesem durch Ausfrieren in einem Silberbecher gewonnen. Die Konzentrationsbestimmung der Salpetersäurelösungen erfolgte durch gewichtsmässige Titration (mit Phenolphthalein als Indicator) mit einer in einer Jenaer Standflasche aufbewahrten kohlensäurefreien 0·3 norm. Lauge in der Kälte und volumetrische Rücktitration mit einer 0·01 norm. Schwefelsäure in der Wärme. Der Titer der Lauge wurde auf Kahlbaumsches KHJ_2O_6 gestellt[1]), welches solange umkristallisiert und bei 105° zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, bis zwei aufeinanderfolgende Kristallisationen denselben Titer ergaben. Ausserdem wurde der Titer der Lauge stets mit einer Salzsäure verglichen, deren Gehalt durch Fällung als Chlorsilber mehrfach bestimmt worden war. Die Resultate stimmten auf 0·03% untereinander überein, gelegentlich vorgenommene Kontrollbestimmungen ergaben Konstanz innerhalb dieser Genauigkeit. Die Herstellung einer Salzsäure bekannten Gehalts durch Verdünnung einer konstant siedenden Salzsäure, deren Konzentration in der Abhängigkeit vom Druck C. W. FOULK und M. HOLLINGWORTH[2]) angegeben haben, erwies sich bei gleichem Aufwand an Mühe als weniger präzis. Ebenso sind wir von der Verwendung von Borax[3]) und Soda[4]) als Urtitersubstanzen abgekommen.

Messverfahren. Die Messungen an verdünnten Lösungen wurden in der Weise durchgeführt, dass zunächst in beide DEWAR-Gefässe ein Eis—Wasser-Gemisch gebracht und nach Einstellung des Gleichgewichts die Temperaturdifferenz zwischen beiden, die oben erwähnte „Eiskorrektur", bestimmt wurde. Hierauf wurde mit Hilfe eines Trichters, der durch den Rührerschaft bis auf den Boden des DEWAR-Gefässes reichte, entsprechend vorgekühlte konzentriertere Salpetersäure in solcher Menge eingefüllt, dass sich nach dem Mischen die gewünschte Konzentration ergab. Nach Einstellung des Gleichgewichts wurde die Rührung stillgelegt, gleich darauf durch das Rührrohr eine Pipette gesteckt und der Flüssigkeit eine Probe entnommen, die in der oben beschriebenen Weise titriert wurde. Dieses Verfahren erwies sich

[1]) Vgl. J. M. KOLTHOFF, J. Am. chem. Soc. 48, 2799. 1926. [2]) C. W. FOULK und M. HOLLINGWORTH, J. Am. chem. Soc. 45, 1220. 1923. [3]) Vgl. J. M. KOLTHOFF, J. Am. chem. Soc. 48, 1447. 1926. [4]) Inzwischen hat uns Herr Prof. M. RANDALL auf ein Verfahren zur Titration mit Soda aufmerksam gemacht, das ausgezeichnete Resultate liefert.

bei Verwendung des kleinen DEWAR-Gefässes schon bei 2·5 mol. Lösungen nicht mehr recht anwendbar, weil durch die beim Mischen eintretende Wärmetönung zu viel Eis schmolz. Da auf die „Eiskorrektur" als bei solchen Konzentrationen bereits bedeutungslos verzichtet werden konnte, wurde hier in die stark unterkühlte Salpetersäure der mit Eis gefüllte Rührer direkt eingetaucht und das hierbei geschmolzene Eis durch neues ersetzt. Da man fein zerstossenes Eis verwenden muss, das nicht unter 0° abgekühlt werden kann, lässt sich auch mit diesem Verfahren keine höhere Konzentration als etwa 5 Mol auf 1000 g Wasser (Gefrierpunkt — 25°) erreichen. Zur Herstellung des Gleichgewichts bei noch höheren Konzentrationen liessen wir daher das Eis aus der Lösung ausfrieren. Das ausgefallene Eis ist so feinkörnig, dass Gefahr besteht, es könne bei der nachträglichen Probeentnahme durch das Platinsieb der Pipette durchlaufen und so die Analyse fälschen. Deshalb wurde an eine Pipette ein doppeltes Platinsieb, zwischen dessen Böden sich reichlich Quarzwolle befand, angeschmolzen. Bei allen Messungen, die mit dem einlötstelligen Thermoelement angestellt wurden, fand der oben beschriebene Kühldeckel Verwendung. War die Absaugegeschwindigkeit des in ihm befindlichen Äthers richtig eingestellt, so konnte tatsächlich der Temperaturgang praktisch ausgeschaltet werden. Bei der Bestimmung von Gefrierpunkten, die unterhalb von — 22° lagen, wurde als Kühlflüssigkeit ein Gemisch von Äther und Chloräthyl verwendet, für die konzentriertesten Lösungen wurde reines Chloräthyl genommen.

Ergebnisse. In den Tabellen 1 und 2, von denen die erste die Resultate mit dem zehnlötstelligen Thermoelement, die zweite die mit dem einlötstelligen angibt, bedeutet ϑ die Gefrierpunktserniedrigung beim molaren Gehalt m, $\bar{\vartheta}$ die ausgeglichene Gefrierpunktserniedrigung. Die Spalte 3 gibt den absoluten Fehler in ϑ an, der für verdünnte Lösungen von Bedeutung ist, in der letzten Spalte ist der prozentische Fehler, der für Lösungen höherer Konzentration wesentlich ist, wiedergegeben.

Tabelle 1.

Molarer Gehalt m (Mol/1000 g H_2O)	Gefriertemperatur ϑ gemessen	$(\bar{\vartheta}-\vartheta)\cdot 10^4$	$\frac{\bar{\vartheta}-\vartheta}{\vartheta}$ in %
0·02833	0·1007	— 1	
0·04088	0·1441	2	
0·05188	0·1824	1	
0·09960	0·3481	0	
0·1666$_4$	0·5801	— 2	— 0·05
0·3690	1·2807		0·18
0·4838	1·6908		— 0·06
0·6150	2·1571		— 0·06
0·7181	2·5427		0·00
0·8325	3·1234		— 0·08
1·1357	4·131		— 0·03
1·4165	5·261		— 0·14
1·4982	5·577		0·19
2·1712	8·512		— 0·25

Tabelle 2.

Molarer Gehalt m (Mol/1000 g H_2O)	Gefrier-temperatur ϑ gemessen	$\frac{\bar{\vartheta}-\vartheta}{\vartheta}$ in %	Molarer Gehalt m (Mol/1000 g H_2O)	Gefrier-temperatur ϑ gemessen	$\frac{\bar{\vartheta}-\vartheta}{\vartheta}$ in %
0'6087	(2'1345)	(0'36)	2'5211	10'123	— 0'16
0'6683	(2'3497)	(0'45)	2'5734	10'375	— 0'22
0'6703	(2'3579)	(0'41)	2'9215	12'053	— 0'09
0'7394	(2'6126)	(0'38)	3'2777	13'851	— 0'02
0'8447	3'0162	— 0'08	3'5296	15'178	— 0'08
0'8534	3'0469	0'00	3'9202	17'257	0'12
0'8750	3'1234	0'15	3'9984	17'727	— 0'10
0'9279	3'3250	0'11	4'735	21'945	— 0'01
0'9318	3'3376	0'17	4'858	22'673	0'01
1'1760	4'238	0'08	5'360	25'770	— 0'03
1'4316	5'316	— 0'03	5'858	27'186	0'06
1'5664	5'878	— 0'11	6'034	30'099	— 0'02
1'5758	5'917	— 0'12	6'203	31'183	0'12
1'9254	7'412	— 0'14	6'590	33'871	— 0'06
2'3390	9'260	— 0'03	6'615	34'009	0'03

Die Ausgleichung nahmen wir graphisch vor. Für verdünnte Lösungen benutzten wir nach M. RANDALL[1]) ein Diagramm, in dem $\frac{j}{\sqrt{m}}$ gegen $\sqrt{m}$ aufgetragen war $\left(j = 1 - \frac{\vartheta}{2 \cdot 1'858\, m}\right)$, wobei dem DEBYEschen Grenzgesetz entsprechend der Wert 0'373 für $\sqrt{m} = 0$ verwendet wurde. Die Messungen an konzentrierten Lösungen glichen wir durch Auftragen von $\frac{\vartheta}{m}$ gegen m aus. Der mittlere Fehler sämtlicher Messungen ergibt sich zu 0'11%. Aus einem Vergleich der beiden Tabellen sieht man, dass im Konzentrationsgebiet von 0'8 bis 2 Mol beide Messanordnungen innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen. Mit der für verdünnte Lösungen bestimmten Apparatur konnte man aus den oben genannten Gründen nicht über etwa 2 Mol auf 1000 g Wasser hinausgehen; umgekehrt ergaben Messungen mit der anderen Anordnung unterhalb 0'8 Mol (in Tabelle 2 eingeklammert) eine systematische Abweichung, die jedenfalls darauf zurückzuführen ist, dass diese Messanordnung nur für Gefrierpunktsbestimmungen in relativ konzentrierten Lösungen zweckmässig ist.

Unsere Resultate stimmen mit den Ergebnissen von E. ABEL, O. REDLICH und B. v. LENGYEL ausgezeichnet überein. Die Messpunkte dieser Autoren zeigen, auf unsere ausgeglichene Kurve bezogen, einen mittleren Fehler von nur 0'07%. Hingegen weichen die Mes-

[1]) M. RANDALL, J. Am. chem. Soc. **48**, 2514. 1926.

sungen von E. H. Loomis, von W. A. Roth und A. Abel, von W. A. Roth und P. Luy sowie die von A. Abel von den unserigen einigermassen ab[1]), wie man aus der Tabelle 3 ersieht, in welcher ϑ die unserer ausgeglichenen Kurve entnommenen Werte bedeutet.

Tabelle 3.

Molarer Gehalt m (Mol/1000 g H_2O)	Gefriertemperatur ϑ gemessen	$(\bar{\vartheta}-\vartheta) . 10^4$	$\frac{\bar{\vartheta}-\vartheta}{\vartheta}$ in %
	E. H. Loomis.		
0·01001	0·0350	11	
0·02003	0·0712	2	
0·03005	0·1059	7	
0·05012	0·1754	9	
0·1004	0·3496	6	
0·2013	0·6959	3	
	W. A. Roth und P. Luy.		
0·05036	0·1770	−11	
0·1988	0·6900		0·00
0·2960	1·0200		0·64
	W. A. Roth und A. Abel.		
0·00996	0·0359	−7	
0·10091	0·3799	8	0·25
0·1671	0·5782	28	0·50
0·2469	0·8518		0·53
0·3802	1·3177		0·28
0·6031	2·1127		0·44
0·7847	2·7733		0·65
	A. Abel.		
0·02539	0·0908	−6	
0·07237	0·2546	−11	
0·1423	0·4928	26	0·55
0·2843	0·9811		0·48
0·5364	1·8699		0·54
0·7041	2·4815		0·44

Der Einfluss eines etwaigen Aussalzeffekts des Elektrolyten auf die Löslichkeit der Luft und der daraus entstandene Fehler in der Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten ist mehrfach diskutiert

[1]) Die vier Punkte, die wegen Unzweckmässigkeit der Messanordnung für den betreffenden Bereich ausgeschieden wurden (in Tabelle 2 eingeklammert), stimmen allerdings mit den entsprechenden Messpunkten dieser Autoren gut zusammen. Dieses Zusammentreffen war der Anlass für die in Tabelle 1 wiedergegebene neue und unabhängige Messreihe.

worden. Zur Klärung dieser Fragen wurden von Herrn TH. HAUSER[1]) einige Messungen der Löslichkeit von Luft in Salpetersäurelösungen bei 25° vorgenommen. Nach diesen Bestimmungen sinkt die Luftlöslichkeit in dem Bereich bis 4 Mol pro 1000 g H_2O um etwa ein Fünftel (bezogen auf die pro 1000 g Wasser gelöste Luftmenge). Daraus berechnet sich der durch Vernachlässigung der Luftlöslichkeit entstehende Fehler für die angeführte Konzentration zu etwa 0·005 %; nach den Messungen von Herrn HAUSER dürfte der relative Fehler bei kleineren Konzentrationen kaum höher, bei höheren Konzentrationen niedriger sein. Dieses Ergebnis, welches durch die Unsicherheit in Messung und Berechnung jedenfalls nicht grössenordnungsmässig beeinflusst wird, zeigt an, dass die Luftlöslichkeit unberücksichtigt bleiben kann[2]).

Aktivitätskoeffizienten. Als Basis für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten legten wir die auf Grund unserer sowie der E. ABEL, O. REDLICH und B. v. LENGYELschen Werte ausgeglichene Kurve mit einem mittleren Fehler von 0·1 % zugrunde. Rechnet man hierzu noch den Fehler der Eichung des Thermoelements zu 0·05 % sowie den Fehler des Urtiters zu 0·03 %, so lässt sich der Gesamtfehler auf höchstens 0·18 % veranschlagen. Die auf diese Weise berechneten Aktivitätskoeffizienten[3]) sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Hierbei bedeutet γ' den Aktivitätskoeffizienten bei einer Temperatur in der Nähe des Gefrierpunktes, γ_{25} und γ_0 die betreffenden Werte für 25° bzw. 0°. Die letzteren sind auf Grund der Verdünnungswärmen und spezifischen Wärmen[4]) berechnet, welche jedoch nur für das Gebiet bis zu 3 Mol vorliegen. Eine genauere und ausgedehntere Neuberechnung wird erfolgen, sobald die im hiesigen Institut im Gange befindlichen Messungen der thermischen Grössen abgeschlossen sein werden. Bei der Berechnung des Aktivitätskoeffizienten durch E. ABEL, O. REDLICH und B. v. LENGYEL[5]) schlich sich übrigens ein Rechenfehler bei den Konzentrationen oberhalb 0·1 Mol ein, der auch in die LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen[6]) eingegangen ist. Die

[1]) TH. HAUSER, Staatsprüfungsarbeit, Technische Hochschule Wien 1929.
[2]) Die genauere Diskussion (G. SCATCHARD, P. T. JONES und S. S. PRENTISS, J. Am. chem. Soc. **54**, 2676. 1932) ergibt eine noch weitere Einschränkung des möglichen Fehlers. [3]) Rechenformeln siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 1113. [4]) Literaturangaben siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 1119. [5]) E. ABEL, O. REDLICH und B. v. LENGYEL, loc. cit., S. 204. [6]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 1119.

Werte von γ' sind von 0·1 Mol aufwärts um 0·8% zu niedrig angegeben.

Tabelle 4.

Molarer Gehalt m (Mol/1000 g H_2O)	Gefrier-temperatur $\bar{\vartheta}$	Molare Erniedrigung $\frac{\bar{\vartheta}}{m}$	Aktivitätskoeffizienten		
			γ'	γ_0	γ_{25}
0·001	0·00367	3·674	0·9660	0·9660	0·9660
0·002	0·00731	3·659	0·9531	0·9531	0·9531
0·005	0·01815	3·630	0·9295	0·9295	0·9295
0·01	0·03601	3·601	0·9053	0·9053	0·9053
0·02	0·07134	3·567	0·8754	0·8754	0·8754
0·05	0·1760	3·519	0·8280	0·8280	0·8280
0·1	0·3492	3·492	0·7903	0·7905	0·7909
0·2	0·6942	3·471	0·7524	0·7525	0·7536
0·5	1·7481	3·496	0·7146	0·7152	0·7197
0·7	2·4758	3·537	0·7096	0·7104	0·7168
1·0	3·604	3·604	0·7127	0·7139	0·7235
1·5	5·595	3·730	0·7340	0·7375	0·7512
2·0	7·729	3·864	0·7667	0·7801	0·7931
2·5	10·005	4·002	0·8073	0·8234	0·8459
3·0	12·434	4·145	0·8546	0·8816	0·9090
4·0	17·718	4·430	0·9656		
5·0	23·538	4·708	1·0967		
6·0	29·872	4·979	1·2459		
(7·0)	(36·706)	(5·244)	(1·4482)		

Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. E. Abel, sind wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein fortdauerndes Interesse zu grossem Dank verpflichtet. Herrn Privatdozent Dr. O. Redlich sprechen wir für seine ständige Unterstützung und zahlreiche Ratschläge unseren besten Dank aus.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

Die Verbrennungswärme des Cyans.

Von

H. v. Wartenberg und H. Schütza.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Danzig.)

(Eingegangen am 24. 3. 33.)

Cyan wurde in einem Luftsauerstoffstrom verbrannt, wobei die verbrannte Menge durch Wägung eines mit dem verflüssigten Gase gefüllten Glasrohres gemessen wurde. Die bei der Verbrennung auftretenden beträchtlichen NO-Mengen wurden in gleichen Vorversuchen analytisch bestimmt und ihre Bildungswärme berücksichtigt. Für die Verbrennungswärme bei konstantem Druck resultierte 261·3 ± 0·2 kcal.

Die neuerdings[1]) hier bei der HCl-Bildungswärme benutzte Apparatur erschien geeignet, andere Wärmetönungen zu bestimmen, bei denen sich einer der Reaktionsteilnehmer leicht verflüssigen liess. Als eine solche kam die Verbrennungswärme des Cyans in Frage, die nicht sehr sicher bekannt ist. Weder THOMSEN[2]) noch BERTHELOT[3]) korrigieren genau wegen der bei der Cyanverbrennung auftretenden NO-Mengen. THOMSEN bestimmt die Quantität des Cyans aus der gewogenen CO_2-Menge nach vorheriger Absorption des NO, korrigiert die Wärmetönungen aber nicht wegen des NO. Er fand 259·6 kcal, und da er etwa denselben NO-Gehalt wie wir gehabt haben wird (3 bis 4 %), muss dieser Wert auf 261·1 kcal erhöht werden. BERTHELOT korrigiert sowohl das CO_2-Gewicht wie die Wärmetönung durch eine Korrektion von 0·5 %, gibt aber in seinen verschiedenen Veröffentlichungen ohne irgendwelche Begründungen von 261·6 bis 264·6 kcal schwankende Werte.

Unsere Versuche mit der erwähnten, ausführlich beschriebenen Apparatur wurden so durchgeführt, dass in einer mit einem Platinventil verschliessbaren, gewogenen Glasröhre Cyan verflüssigt wurde und die verbrannte Menge aus der Gewichtsabnahme dieses Glasrohres bestimmt wurde. Die in dem kapillaren Zuleitungsrohr zurückbleibende unverbrannte Menge betrug 2·7 cm³ oder 5·8 mg (nach Auswägen des Rohres mit Quecksilber) und wurde abgezogen. Da die

[1]) H. v. WARTENBERG und K. HANISCH, Z. physikal. Ch. (A) **161**, **463**. 1932.
[2]) THOMSEN, Thermisch-chemische Untersuchungen, Bd. II, S. 387. [3]) A. BERTHELOT, Ann. Chim. **18**, **347**. 1879. **20**, 259. 1880. **23**, 181. 1881.

Flamme in Luft schlecht brannte, diente zur Verbrennung bei möglichster Verminderung des NO-Gehalts ein Gemisch von $^1/_2$ Sauerstoff und $^1/_2$ Luft, welches durch ein Spiralrohr mit verdünnter Schwefelsäure geleitet wurde, so dass der H_2O-Partialdruck etwa 10 mm betrug. Dieser Feuchtigkeitsgehalt war notwendig, um ein ruhiges Brennen der Flamme zu gewährleisten. Einmal durch Funken gezündet, brannte dann die Flamme während des ganzen Versuchs ohne Schwierigkeit. Auf die Mündung des Ausströmungsrohres im Calorimeter war ein Quarzröhrchen gestülpt, da die Glasmündung allein zusammenschmolz. Zur Bestimmung der NO-Korrektur wurde gesondert eine Reihe von Versuchen mit derselben Apparatur gemacht und die Abgase in einen 20-Liter-Glaskolben geleitet, dort über titrierter KOH 24 Stunden stehen gelassen und zurücktitriert. Die Abgase wurden in den Ballon so eingeleitet, dass sie den darin zunächst enthaltenen H_2 verdrängten. Bei mehreren Versuchen wurden so 3·3, 3·4 und 3·5% NO von $(CN)_2$ gefunden. Wenn man die Bildungswärme des Stickoxyds mit −44 kcal annimmt, so sind der Verbrennungswärme des $(CN)_2$ 0·6% für die Stickoxydbildungswärme zuzuzählen. Da der NO-Gehalt der Abgase auf mindestens 10% sicher ist, ist diese Korrektur der Verbrennungswärme auf 0·6‰ sicher. CO liess sich im Abgas mit $PdCl_4$ nicht nachweisen.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Herstellung des Cyans verwandt, da die Verbrennungswärme etwa beigemischter kleiner Mengen HCN grösser als die des $(CN)_2$ ist. In der Tat ergaben die ersten Versuche, welche mit Cyan gemacht wurden, welches durch Eintröpfeln von KCN in $CuSO_4$ hergestellt war, mit einer kleinen Menge $AgNO_3$ gewaschen und mit P_2O_5 getrocknet war, Verbrennungswärmen von 263 kcal. Beim Abdestillieren des Cyans aus dem gewogenen Glasrohr zeigte sich deutlich eine Spur eines nichtflüchtigen wasserartigen Rückstands, welcher nur aus der erst bei 26° siedenden HCN bestehen konnte. Es wurde deshalb das $(CN)_2$ durch Erhitzen von $Hg(CN)_2$ hergestellt, welches tagelang als Pulver über P_2O_5 im Vakuum gestanden hatte. Das Gas wurde durch eine längere Schicht $AgNO_3$-Lösung geleitet, wobei $AgCN$ ausfiel, mit P_2O_5 getrocknet und in dem Glasrohr eingefroren. Ein Teil des kondensierten Cyans wurde nach dem Abschmelzen des Glasrohres abgepumpt. Auf diese Weise resultierten die beiden ersten Gruppen der in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbrennungswärmen. Eine dritte Portion Cyan wurde dann auf gleiche Weise hergestellt, aber nach dem Kondensieren noch zweimal

destilliert. Bei der zweiten Destillation wurde der Vorlauf abgepumpt, der Nachlauf zurückgelassen.

Die erhaltenen Werte, sämtlich für einen *NO*-Gehalt von 3·4 ± 0·2% *NO* korrigiert, sowie auch für die unverbrauchten Mengen (5·8 mg) Cyan, sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Wasserwert	mg Cy_2 korr.	Δt korr.	Gangkorrektion	cal für *NO*	kcal/Mol	
3143	713·8	1·135	− 0·004	20·1	261·4	
3143	686·6	1·092	− 0·003	19·3	261·4	
3143	720·5	1·144	+ 0·003	20·4	261·0	261·25
3146	726·9	1·154	− 0·004	20·5	261·2	± 0·1
3154	741·7	1·174	+ 0·011	20·9	261·1	
3154	695·6	1·102	− 0·005	19·6	261·4	261·17
3159	697·6	1·102	− 0·005	19·7	261·0	± 0·2
3178	716·6	1·128	− 0·004	20·2	261·5	
3178	698·3	1·101	− 0·003	19·7	262·0	261·60
3178	666·6	1·048	− 0·004	18·8	261·3	± 0·2

Für die Verbrennungswärme des $(CN)_2$ folgt somit:

$$261{\cdot}3 \pm 0{\cdot}2$$

bei konstantem Druck. Zieht man davon die Bildungswärme des CO_2 mit 2 · 94·27 kcal ab, so resultiert für die Bildungswärme:

$$C_g + N_2 = (CN)_2 - 72{\cdot}8 \pm 0{\cdot}2.$$

Über zweidimensionale Reaktionen. I.

Von

S. E. Bresler, W. W. Druschinin und D. L. Talmud.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 1. 33.)

Es wird eine Methode zur Untersuchung zweidimensionaler Reaktionen beschrieben. Die Bildung eines zweidimensionalen Esters und eines Acetals wird untersucht.

In dem enormen Versuchsmaterial, welches der Untersuchung von Häutchen unlöslicher oberflächenaktiver Stoffe auf der Grenzfläche Wasser | Gas und Quecksilber | Gas gewidmet ist, fehlen bisher irgendwelche Angaben über die chemischen Reaktionen, die im zweidimensionalen Raum, d. h. auf der Grenzfläche zweier Phasen vor sich gehen. Als reagierende Stoffe können unlösliche oberflächenaktive Molekeln erscheinen, welche eine monomolekulare Adsorptionsschicht von verschiedenem Sättigungsgrad bilden.

Die die Adsorptionsschicht bildenden Polarmolekeln befinden sich unter sehr spezifischen Bedingungen, welche erstens mit der Molekülorientierung und zweitens mit recht interessanter Wechselwirkung dieser Molekeln mit der Unterlage verknüpft sind. Falls als Unterlage Wasser dient, so wird diese Wechselwirkung auf die Hydratation zurückgeführt, falls aber als Unterlage Quecksilber erscheint, so trägt die Wechselwirkung polarer Molekeln, wie dies Trillat[1]) gezeigt hat, den Charakter einer chemischen Bindung. Infolgedessen muss man vermuten, dass auch in der Kinetik und sogar in den Gleichgewichten, zu denen diese zweidimensionalen Reaktionen führen, vollkommen neue Eigentümlichkeiten auftreten können. Das Studium dieser Eigentümlichkeiten kann offenbar neue Angaben sowohl zur Untersuchung der Struktur als auch zur Aufklärung des Charakters des Einflusses des physikalischen Zustands der reagierenden Molekel (Orientierung, Solvatation) auf den Gang der chemischen Reaktion liefern. Einen der Einflüsse der Oberfläche kann man leicht erraten: Unter den Bedingungen der monomolekularen Schicht muss die Ausbeute der stark hydratisierten Molekeln zunehmen. Dabei können die Verschiebungen des Gleichgewichts im Vergleich mit dem räumlichen recht beträchtlich

---

[1]) Trillat, Les applications des Rayons-X, Paris 1930.

werden, da die Hydratationswärme der Polargruppen, ihrer Grösse nach der Reaktionswärme, mindestens für eine Reihe von verbreiteten Fällen der chemischen Wechselwirkung, ähnlich ist.

Von diesem Standpunkt bieten diejenigen Reaktionen ein spezielles Interesse dar, bei welchen die reagierenden Stoffe und die Reaktionsprodukte auf der zweidimensionalen Phasengrenzfläche, in monomolekularer Schicht erhalten bleiben.

In der vorliegenden Mitteilung führen wir eine Reihe von Versuchen an, bei welchen derartige Reaktionen auf der Grenzfläche Wasser | Luft nachgewiesen und verfolgt wurden.

Die von uns zwecks Untersuchung der zweidimensionalen Reaktionen benutzte Methode stimmt im Prinzip überein mit der in der chemischen Kinetik der Gasreaktionen allgemein angenommenen, welche in der Anwendung des Druckabfalls besteht. Auf die Oberfläche des Wassers in der sogenannten LANGMUIRschen Waage[1]) wurden (aus den Lösungen im Pentan) beide reagierende Stoffe in stöchiometrischem Verhältnis aufgetragen; ferner wurde der gesamte Flächendruck, welchen das Gemisch auf die Waage ausübt, registriert. Dieser Flächendruck nimmt mit der Zeit kontinuierlich ab, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat.

Diese ersten Versuche tragen einen rein qualitativen Charakter, da wir hier nur mit Häutchen zu tun hatten, die der Sättigung nahe waren, und weil in diesem Gebiet oberflächenaktiver Konzentrationen (condensed and expanded film) der quantitative analytische Zusammenhang zwischen dem zu messenden Druck des Häutchens und der Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes unbekannt ist.

Um streng quantitative Ergebnisse zu erhalten ist es notwendig, Reaktionen in genügend verdünnten Häutchen zu untersuchen, welche der Zustandsgleichung des Gases $\pi\sigma = RT$ (gaseous film) unterworfen sind. Dazu ist eine hohe Empfindlichkeit bei der Messung des Flächendruckes π notwendig, d. h. der Übergang von der LANGMUIRschen Waage zu der Torsionswaage von ADAM. In dieser Richtung werden die Versuche fortgesetzt.

In den unten beschriebenen Versuchen haben wir zwei Reaktionen zwischen den unlöslichen oberflächenaktiven Stoffen beobachtet, die sich im zweidimensionalen Zustand in der Gestalt einer monomole-

[1]) Betreffs der Beschreibung der LANGMUIRschen Waage, welche wir auch in diesen Versuchen benutzten, siehe unsere Arbeit „Lineare Erscheinungen. I." in Z. physikal. Ch. (A) **163**, 91. 1933.

kularen Schicht auf der Grenzfläche Wasser | Luft bei Zimmertemperatur befanden. Die erste Reaktion war die Bildung des Esters aus Cetylalkohol und Myristinsäure, gemäss der folgenden Gleichung:

$$C_{15}H_{31}CH_2OH + C_{13}H_{27}COOH \rightleftarrows C_{15}H_{31}CH_2O \cdot OCH_{27}C_{13} + H_2O.$$

Die zweite Reaktion war die Bildung von Acetal aus Cetylalkohol und Palmitinaldehyd:

$$2\,C_{15}H_{31}CH_2OH + C_{15}H_{31}CHO \rightleftarrows (C_{15}H_{31}CH_2O)_2HCC_{15}H_{31} + H_2O.$$

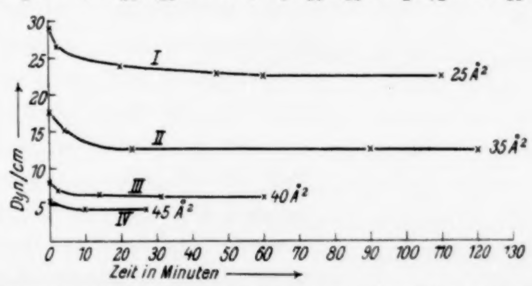


Fig. 1. *I* Reaktionskinetik für Myristinsäure und Cetylalkohol bei Anfangsfläche pro Molekül 25 Å². *II* Dasselbe bei Anfangsfläche pro Molekül 35 Å². *III* Dasselbe bei Anfangsfläche pro Molekül 40 Å². *IV* Dasselbe bei Anfangsfläche pro Molekül 45 Å².

In beiden Fällen sind sowohl die reagierenden Stoffe als auch die Reaktionsprodukte im Wasser unlöslich. Alle Ausgangsstoffe waren chemisch reine Präparate (Kahlbaum), Palmitinaldehyd wurde aus der Säure nach Krafft[1]) hergestellt und durch vielfaches Umkristallisieren gereinigt.

Die Abfallskurven des Flächendruckes mit der Zeit bei verschiedenen Anfangsdrucken sind in Fig. 1 und 2 angegeben. Bei der Betrachtung dieser Kurven sticht offensichtlich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Anfangsdruck hervor. Je höher der Anfangsdruck des Gemisches ist, desto steiler fällt die Messkurve des Flächendruckes ab, desto grösser ist die Reaktionsgeschwindigkeit.

Fig. 2. *I* Reaktionskinetik für Palmitinaldehyd und Cetylalkohol bei Anfangsfläche pro Molekül 25 Å². *II* Dasselbe bei Anfangsfläche pro Molekül 30 Å². *III* Dasselbe bei Anfangsfläche pro Molekül 35 Å².

Der Abfall des Druckes ist in der zweiten von uns untersuchten

[1]) Krafft, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 1416.

Reaktion besonders gross und erreicht 50 % des Anfangswertes. Obwohl aus den oben erwähnten Gründen daraus noch keine direkten quantitativen Folgerungen gezogen werden können, beweist dies jedenfalls beträchtliche Ausbeuten an Acetal in dieser Reaktion. Die Tatsache des starken Abfalls des Flächendruckes weist ferner zweifellos auf die Wirkung der spezifischen Bedingungen hin, welche mit dem zweidimensionalen Zustand der reagierenden Stoffe verknüpft sind, sowie auf den Gang der chemischen Umwandlung.

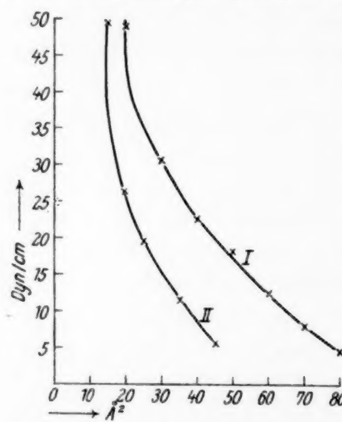


Fig. 3. *I* π-σ-Kurve für Myristinsäure und Cetylalkohol vor der Reaktion. *II* Dasselbe nach der Reaktion.

Zur Kontrolle wurden von uns Kurven des Zusammendrückens des Gemisches der reagierenden Stoffe aufgenommen, und zwar am Anfang des Versuchs (beim Auftragen des Häutchens aufs Wasser) und zum Schluss desselben (nach dem Einstellen des Gleichgewichts). Die Berechnung der von einer Molekel besetzten Fläche aus der Gesamtzahl der Molekeln wurde dabei so ausgeführt, als ob die letztere durch die Reaktion nicht geändert würde. Wie aus Fig. 3 und 4 ersichtlich, beträgt die Fläche pro eine Molekel bei äusserstem Zusammendrücken des Häutchens 20 Å^2. Nach der Reaktion beträgt diese Fläche bloss 15 Å^2, in manchen Fällen sogar weniger, was ganz unverkennbar auf die Abnahme der Molekelanzahl auf der Oberfläche hinweist.

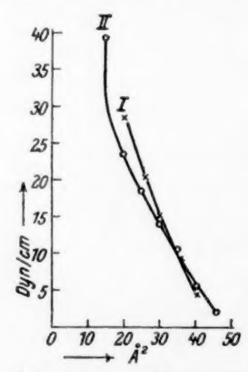


Fig. 4. *I* π-σ-Kurve für Palmitinaldehyd und Cetylalkohol vor der Reaktion. *II* Dasselbe nach der Reaktion.

Die Tatsache der Existenz der zweidimensionalen Reaktionen kann man also als festgestellt betrachten. In einer späteren Mitteilung hoffen wir die quantitative Analyse der Erscheinung zu geben, sowie uns mit dem Einfluss der linearen Grenzflächen auf den Gang der Oberflächenreaktion (lineare Katalyse) zu beschäftigen, wobei wir zur Bildung linearer Grenzflächen eines der Verfahren zu benutzen beabsichtigen, welches wir zum Nachweis und zur Messung der linearen Adsorption verwendeten.

Leningrad, Institut f. chem. Physik, Labor. f. Oberflächenerscheinungen.

Nachtrag zu der Arbeit[1]): „Über mehrphasige Gleichgewichte in Systemen, die durch Membranen unterteilt sind".

Von

R. Eisenschitz.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess.)

(Eingegangen am 16. 3. 33.)

Nach dem Erscheinen der angegebenen Arbeit wurde der Verfasser darauf aufmerksam gemacht, dass bereits zwei Autoren die gleiche Frage bearbeitet hatten.

Schreinemakers[2]) behandelt die Gleichgewichte an halbdurchlässigen Membranen; er leitet zuerst die Gleichgewichtsbedingungen ab, die zwischen den durch die Membran getrennten Teilen des Systems bestehen. Ferner setzt er für jeden dieser Teile die Gültigkeit der Phasenregel in ihrer gewöhnlichen Form voraus. Aus diesen Voraussetzungen wird die Phasenregel für das durch eine Membran unterteilte Gesamtsystem abgeleitet.

Kubelka[3]) geht von etwa denselben Voraussetzungen aus. Er stellt eine allgemeinere Formulierung der Phasenregel auf. Diese Formulierung bezieht sich auf Systeme, in denen beliebige Energiearten auftreten können und die durch beliebig vielerlei Membranen („Stoffisolationen") und „Energieisolationen" unterteilt sind.

Die Arbeit des Verfassers beschränkt sich auf Gleichgewichte an wärmeleitenden, starren Membranen beliebiger Anzahl, Anordnung und Durchlässigkeitseigenschaften. Die Endformel Gleichung (5) führt bei Anwendung auf spezielle Systeme zu der gleichen Anzahl Freiheitsgrade wie die Ergebnisse der älteren Autoren. Die Überlegung des Verfassers unterscheidet sich von den älteren Überlegungen durch die der Ableitung zugrunde liegenden Voraussetzungen. In der Arbeit des Verfassers wird lediglich die aus dem zweiten Hauptsatz folgende allgemeine thermodynamische Gleichgewichtsbedingung vorausgesetzt. Aus ihr wird unmittelbar die allgemeine Form der Phasenregel erhalten. Die Annahme der älteren Arbeiten, dass in den durch die Membranen getrennten Teilen des Systems die Phasenregel in ihrer gewöhnlichen Form gelten soll, wird hier nicht gemacht.

[1]) R. Eisenschitz, Z. physikal. Ch. (A) **162**, 216. 1932. [2]) F. A. H. Schreinemakers, Akad. Amsterdam Versl. **28**, 243, 396. 1925. [3]) P. Kubelka, Z. Elektrochem. **35**, 336. 1929.

Bücherschau.

Glas- und keramische Filter im Laboratorium für Filtration, Gasverteilung, Dialyse, Extraktion. Von Dr.-Ing. PAUL H. PRAUSNITZ. 193 Seiten mit 199 Figuren im Text. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933. Preis brosch. M. 11.—, geb. M. 11.80.

Die einzelnen Abschnitte behandeln die Grundsätze der Filtration, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der keramischen und Glasfilter, die Filterreinigung, die Arbeitsmethoden bei der Filtration (unter besonderer Berücksichtigung der Mikroanalyse und der in den Industrien der Düngemittel, der Metalle, des Zuckers, der Fette und Öle, der Cellulose, des Holzes und der Kunstseide eingeführten Methoden, sowie der analytischen und sonstigen Verfahren in der landwirtschaftlichen, bakteriologischen, medizinischen und Gerbereichemie, der Quecksilberreinigung, Wassergehaltsbestimmung und andere mehr), die Arbeitsmethoden mit Glas- und Quarzfiltern bei der Behandlung von Gasen (z. B. Trennung der Phasen fest—gasförmig, Gaswaschapparate und deren kritischer Vergleich, Wirkung der Filter in nur gasförmigen Systemen), die Gasfilter als Diaphragmen in Flüssigkeiten (Osmose, Diffusion, Dialyse, Elektrochemie), die Verwendung bei Extraktionen und anderes.

Die wissenschaftlichen Grundlagen und die vielseitige Anwendungsmöglichkeit dieses neuen und wichtigen Laboratoriumshilfsmittels finden hier eine klare, korrekte und übersichtliche Beschreibung. Die Literatur ist so vollständig und ihre durch zahlreiche Figuren unterstützte Wiedergabe so erschöpfend, dass dieses Werk vielfach die Originalabhandlungen zu ersetzen vermag. Zu ergänzen wäre allenfalls der Hinweis auf einzelne Abschnitte in der Buchliteratur, die von bestimmten Gesichtspunkten aus diesen Gegenstand behandeln, so z. B. in der „Ausführung quantitativer Analysen" von HEINRICH BILTZ und WILHELM BILTZ, S. 19f.

Es sind kaum 10 Jahre her, dass die Geräte aus porösem Glas und die keramischen Filter, ausgehend von den Jenaer Glaswerken Schott u. Gen. bzw. der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin, ihren Weg in die chemischen Laboratorien angetreten haben. Die grosse Zahl von rund 1500 Veröffentlichungen, die heute über diesen Gegenstand vorliegen, gibt ein beredtes Zeugnis für den Erfolg. Hierbei sind manche aussichtsreichen Anwendungsmöglichkeiten noch unerprobt geblieben. So die Verwendung der Quarzfilterröhren für die Filtration von Schmelzen bis zu sehr hohen Temperaturen oder die Überführung solcher hochschmelzender Systeme in einen feindispersen Zustand. Auch der Umstand, dass die heute vorliegende Originalliteratur sich vorwiegend noch auf bestimmte Länder beschränkt, gibt Hinweise auf Entwicklungsmöglichkeiten. *G. F. Hüttig.*

Das Naturbild der neuen Physik, von ARTHUR HAAS. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1932. Preis brosch. M. 5.—.

Die nunmehr vorliegende dritte Auflage des Büchleins, welches sich bei den am Fortschritt der physikalischen Forschung interessierten Laien bereits eine grosse Zahl von Freunden erworben hat, ist insbesondere durch einen (siebenten) Vortrag

über die neue Mechanik erweitert worden. Dieser Vortrag ist der neuen Theorie der atomaren Erscheinungen gewidmet, welche in den letzten Jahren die zusammenfassende Beschreibung der ausserordentlich mannigfachen Phänomene der Atomphysik ermöglicht hat. Verfasser hat die äusserst schwierige Aufgabe, diese an das Abstraktionsvermögen oft grosse Anforderungen stellende Theorie mit elementaren Hilfsmitteln in knappem Rahmen darzustellen, in der Weise zu lösen versucht, dass er die Aufmerksamkeit des Lesers auf einige der wichtigsten zur Diskussion stehenden Probleme lenkt. *G. Beck.*

Vorlesungen von H. A. Lorentz. Bd. V: Die Maxwellsche Theorie. Bearbeitet von Dr. K. Bremekamp, übersetzt von Dr. H. Stücklen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931. Preis brosch. M. 15.—, geb. M. 16.20.

Das Buch enthält die deutsche Übersetzung der Lorentzschen Vorlesungen über die Maxwellsche Elektrodynamik aus den Jahren 1900 bis 1902. Die Abgrenzung des Stoffes ist durch diese Zeitangabe bestimmt. Im übrigen ist das Lorentzsche Buch wie kaum ein später erschienenes geeignet, dem Studenten die Grundlagen der Maxwellschen Theorie auf elementare Weise nahe zu bringen. *G. Beck.*

Einführung in die Theorie der zähen Flüssigkeiten, von Wilhelm Müller. X und 367 Seiten mit 120 Figuren im Text. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1932. Preis brosch. M. 21.—, geb. M. 22.80.

In mancherlei Fällen kommt der Chemiker (physikalischer Chemiker, Betriebschemiker) in die Lage, sich mit Fragen der Flüssigkeitsströmungen zu beschäftigen. Wenn es sich hier vielfach wohl nur um experimentelle Fragen handelt, so wird für die Beantwortung besonderer Fragen gelegentlich doch auch die theoretische Grundlage herangezogen werden müssen. Für solche Fälle wird ein mit den Grundlagen der Infinitesimalrechnung vertrauter Chemiker (und neuerdings wird dies ja auch durchweg erwartet) einen anschaulichen Ratgeber an Müllers „Einführung in die Theorie der zähen Flüssigkeiten" finden. Insbesondere werden die Kapitel „Strömung durch zylindrische Rohre", „Zähe Strömung in der Umgebung geradlinig bewegter fester Körper bei kleinen Reynoldsschen Zahlen", auch „Rotation fester Körper in einer zähen Flüssigkeit" hierfür in Betracht kommen. Zu diesen und anderen Fragen bietet Müllers Buch eine sehr geeignete Vorbereitung für weiteres Spezialstudium. *L. Schiller.*

Hyperfeinstruktur und Atomkern, von H. Kallmann und H. Schüler. Aus Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. XI. Julius Springer, Berlin 1932.

Während die Quantentheorie der Atome und Moleküle wenigstens in den Grundlagen und Hauptanwendungen ein verstandener und abgeschlossener Zweig der Physik geworden ist, liegen die Probleme auf dem Gebiet der Kernphysik und der Quantenelektrodynamik. Einer der wenigen und wichtigsten experimentellen Angriffspunkte, die wir zur Erforschung dieses Gebiets besitzen, ist die Hyperfeinstruktur der Spektrallinien. Ihre Bedeutung liegt darin, dass sie einerseits das mechanische und magnetische Moment der Kerne zu bestimmen gestattet, andererseits Schlüsse auf die Wechselwirkung des Kerns mit der Elektronenhülle erlaubt.

Wir müssen deshalb für eine so klare und übersichtliche Zusammenfassung dieses Gebiets, wie sie hier von KALLMANN und SCHÜLER gegeben wurde, ausserordentlich dankbar sein.

Die experimentellen Methoden werden nur ganz kurz erörtert. Es folgt dann eine eingehende, aber ganz elementar gehaltene Darstellung der Theorie der Aufspaltung durch die Kopplung der Elektronenhülle mit dem Kernmoment. Die Theorie wird dann ausführlich mit den experimentellen Tatsachen verglichen, wobei auch die Schwierigkeiten und Widersprüche, die bei der Deutung des Aufspaltungsbildes auftreten, besprochen werden. Besonders wertvoll ist eine kritische Zusammenfassung der bisher gefundenen Kernmomente und die Diskussion der damit verknüpften prinzipiellen Fragen des Kernaufbaues. Vielleicht ist es in diesem Zusammenhang schade, dass nicht auch die Theorie des Bandenintensitätswechsels, die ja auch zu einer Bestimmung der Kernmomente und ausserdem der Statistik des Kerns führt, so ausführlich dargestellt wurde. Den Schluss bildet eine sehr schöne Übersicht über die experimentellen Tatsachen der Isotopenverschiebung.

W. Heitler.

Physik. Ein Lehrbuch für Studierende. Von WILHELM H. WESTPHAL. 3. Aufl. 596 Seiten. Julius Springer, Berlin 1933. Preis geb. M. 19.80.

Das Erscheinen bereits der dritten Auflage des in den weitesten Kreisen der Studierenden bekannten Lehrbuchs von WESTPHAL innerhalb eines Zeitraums von 4 Jahren ist wohl der beste Beweis seiner Vortrefflichkeit. In der vorliegenden Auflage sind eine ganze Reihe von Neubearbeitungen vorgenommen worden, so z. B. in der Mechanik, Magnetismus, Elektrizität und Optik. Sehr einverstanden bin ich mit den Bemerkungen WESTPHALS in seinem Vorwort über die Massysteme in der Elektrizitätslehre. Die ganze Ausstattung des Buches ist vortrefflich.

Wehnelt.

Physikalisches Handwörterbuch, herausgegeben von A. BERLINER und K. SCHEEL, 2. Aufl. VI und 1428 Seiten mit 1114 Figuren im Text. Julius Springer, Berlin 1932. Preis brosch. M. 96.—, geb. M. 99.60.

Wirklich ein prachtvolles Werk, dem man nur wünschen kann, dass es trotz des „absolut“, nicht „relativ“ hohen Preises eine allgemeine Verbreitung finden möchte. Dies gilt insbesondere jetzt für die Neuauflage, bei der es gelungen ist, merkliche Lücken der ersten Auflage auszufüllen. Der Umfang ist dabei von 57 auf 90 Bogen gewachsen. Der Bogen kostet sonach rund 1 Mark bei sehr grossen Seiten und sehr kleinem Druck, also erheblich weniger als bei einem der modernen Handbücher.

Selbstverständlich wird auch bei der neuen Auflage dem einen oder anderen noch ein Wunsch unerfüllt bleiben. Wir möchten nur drei äussern: Die „Dipole“ sind heute so wichtig geworden, dass sie eine stärkere Berücksichtigung verdienten. Und: Wenn man auch der Geophysik einen gewissen Raum zubilligen wird, so sollten doch Grenzfragen der Geophysik und der Geographie nicht so breit behandelt werden. Der so zu gewinnende Platz wäre gut zu verwenden für das praktische mathematische Rüstzeug des Physikers (z. B. Planimeter, Nomographie) und

vielleicht für kurze biographische Notizen bedeutender Physiker, die oft Interesse finden würden.

Alles in allem aber: Ein guter Wurf, der sein Ziel nicht verfehlen wird!

L. Schiller.

Introduction à l'étude de la physique théorique, par René Fortrat. I. Fascicule: Mécanique. V und 135 Seiten mit 60 Figuren im Text. II. Fascicule: Les vibrations. 164 Seiten mit 81 Figuren im Text. Librairie Scientifique J. Hermann, Paris. Preis brosch. je Fr. 10.—.

Die vorliegenden zwei Bändchen bilden den Beginn einer auf sieben Bändchen berechneten Einführung in die theoretische Physik. Die folgenden sollen bringen: Thermodynamik, Elektrizität und Magnetismus, die elektromagnetischen Wellen, statistische Mechanik, Quanten- und Relativitätstheorie.

Die Art der Behandlung charakterisiert der Verfasser selbst folgendermassen: „La physique théorique ne perd jamais la réalité de vue, elle n'a pas d'autre souci que d'exprimer les lois du Monde d'une façon à la fois aussi simple et aussi complète que possible"; und: „Nous espérons qu'ainsi le lecteur ne perdra pas de vue l'importance de l'expérience et n'oubliera pas qu'elle est la base et le but de la Physique."

Dieser innige Kontakt mit der Erfahrung macht die vorliegende Einführung für alle diejenigen geeignet, die die theoretische Physik als ordnendes und klärendes Prinzip interessiert, nicht aber als Tummelplatz für mathematische Methoden.

Das erste Bändchen enthält die gesamte Mechanik, einschliesslich der Hydrodynamik, die mit besonderer Liebe behandelt ist, soweit es der Umfang gestattet. Das zweite Bändchen bringt zunächst eine allgemeine Einführung in die Schwingungslehre, dann speziell noch Akustik und Optik einschliesslich Röntgenstrahlen, wobei die optischen Instrumente ausführlicher behandelt werden.

Die beiden Bändchen können zur Einführung durchaus empfohlen werden.

L. Schiller.

Katalytisch-organische Arbeitsmethoden, von Max Frankel, Jerusalem. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von E. Abderhalden. Lieferung 380, 382 und 385, Abt. I: Chemische Methoden, Teil 12, Heft 1 bis 3. 510 Seiten. Urban & Schwarzenberg, Wien 1932. Preis M. 29.—.

Es ist ein Verhängnis für die grossen Handbücher, dass ihre Anlage sie zur Vollständigkeit zwingt. So kann man, wenn man das vorliegende Buch losgelöst von dem grossen Rahmen betrachtet, über die Bedürfnisfrage recht geteilter Meinung sein. Der umfangreichen Zusammenstellung geht ein kurzer allgemeiner Teil voraus, der Wesen und Einteilung katalytischer Prozesse und die wichtigsten, für ihren Verlauf massgebenden Faktoren behandelt und sehr klar und übersichtlich geschrieben ist. Die Zweckbestimmung des Buches legt das Hauptgewicht naturgemäss auf den speziellen Teil. Er ist nach den einzelnen Reaktionen gegliedert und behandelt in gesonderten Abschnitten Hydrierung und Dehydrierung, Oxydation, Anlagerungsreaktionen (Wasser, Alkohol, Säuren, Halogen usw.), Halogensubstitution, Abspaltungsreaktionen, insbesondere intra- und intermolekulare Ab-

spaltung von Wasser und Halogenwasserstoff bei den verschiedenen Klassen organischer Verbindungen, katalytisch bewirkte Isomerisierungen, und Polymerisation und Entpolymerisation. Nimmt man diejenigen Reaktionen hinzu, die, wie Esterbildung und Verseifung, im Rahmen des Handbuchs eine gesonderte Behandlung erfahren haben, so scheint der Stoff recht vollständig umfasst zu sein. Allerdings kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, dass die Behandlung nicht ganz gleichmässig ist, und dass vor Abschnitten, wie die über die katalytische Hydrierung oder die Synthesen mit Aluminiumchlorid, also gerade solchen, über die wir bereits Monographien besitzen, andere, wie der über Wasserabspaltung und Polymerisation, etwas in den Hintergrund gedrängt worden sind; besonders in dem letzteren vermisst man auch an Einzeltatsachen manches, was Erwähnung verdient hätte. Für die weitere Unterteilung der grossen Abschnitte ist von den beiden Möglichkeiten, Gliederung nach Modalitäten des Verfahrens oder nach Stoffklassen, auf die die betreffende Reaktion Anwendung findet, meist die letztere, nach Ansicht des Referenten günstigere bevorzugt; eine Ausnahme macht nur das Kapitel über katalytische Hydrierung, für das man daher mindestens eine ergänzende tabellarische Zusammenfassung nach dem zweiten Gesichtspunkt gewünscht hätte. Den Untergruppen sind meist kurze, klare, allgemeine Übersichten vorangestellt; nur überschneiden sie sich vielfach mit den nachfolgenden speziellen Ausführungen, so dass Wiederholungen unnötige Breite bedingen. Sehr zu begrüssen ist die Ausführlichkeit dagegen, wo es sich um die Darstellung der Katalysatoren handelt, die vielfach durch in extenso gegebene Arbeitsvorschriften und Apparaturskizzen ergänzt wird. Darin liegt auch der Hauptwert des Buches, zudem neben dem Sachregister eine sehr eingehende Inhaltsübersicht seine Benutzung als Nachschlagewerk erleichtert. Es kann aber demgegenüber nicht verschwiegen werden, dass das Buch sich sowohl von einem kritischen Abwägen der geschilderten Verfahren, als auch von jedem Versuch einer Vertiefung nach der chemischen Seite, d. h. der Beziehung der Ergebnisse auf konstitutionelle Besonderheiten des Einzelfalls, bemerkenswert zurückhält. Gelegentlich streift es in der Auffassung des chemischen Vorgangs sogar die Grenze des Zulässigen. Gerade mit der Aufdeckung derartiger Beziehungen kann der Wert eines methodischen Buchs auch als Hilfsmittel bei der experimentellen Arbeit weit über seinen rein kompilatorischen Verdienst gesteigert werden.

F. Straus.

Dehalogenieren, von Hugo Bauer, Frankfurt a. M. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von E. Abderhalden. Lieferung 354, Abt. I: Chemische Methoden, Teil 2, 2. Hälfte, Heft 8. S. 2971 bis 3078. Urban & Schwarzenberg, Wien 1931. Preis M. 5.50.

Das Buch sucht keine Beziehung zu dem physikalischen Chemiker; es ist für den Organiker bestimmt und als Kapitel des rein chemischen Teils des grossen methodischen Handbuchs zu werten. Unter dem Begriff „Dehalogenieren“ werden alle Reaktionen zusammengefasst, die mit einem Austritt von Halogen aus dem Molekül verbunden sind. Der Stoff ist demnach wie folgt gegliedert: Bildung ungesättigter Verbindungen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff, durch Wegnahme zweier Halogenatome, Ringschluss auf diesen beiden Wegen, Ersatz von Halogen durch Wasserstoff, Austausch gegen Hydroxyl, Alkoxyl, die Amino- und Sulfhydrylgruppe. Die weitere Unterteilung erfolgt nach Reagentien, die zur Durchführung der Re-

aktionen dienen; sie sind aber häufig nach recht äusserlichen Gesichtspunkten zu den Unterkapiteln zusammengefasst. Es stört auch etwas, dass für die Beschriftung der Haupt- und Unterabschnitte durchweg die gleichen Typen gewählt sind und dadurch die Gliederung sich etwas verliert. Die Patentliteratur ist sehr weitgehend berücksichtigt; ein sehr ausführliches, alphabetisch nach den zum Umsatz dienenden Reagentien geordnetes Inhaltsverzeichnis erleichtert die Benutzung als methodisches Hilfsbuch. Von den gelegentlich eingestreuten kurzen allgemeinen Übersichten scheint besonders die über die Einführung des Hydroxyls gut gelungen. Auf ein sachliches Versehen sei kurz hingewiesen: der Ersatz von Halogen gegen Wasserstoff mit Silberpulver beruht auf einem Missverständnis der betreffenden Literaturstelle. — Das Buch bietet im allgemeinen eine straff zusammengefasste Übersicht über das Gebiet, hätte aber viel an Wert gewinnen können, wenn die doch recht mechanische Einteilung durch chemische Querverbindungen in grösserem Ausmass ergänzt wäre; so ist vieles Zusammengehörige auseinandergerissen, manches steht am verkehrten Platz und auf der Hand liegende Zusammenhänge bleiben unbetont. Gerade hiermit kann das methodische Hilfsbuch dem um neue Probleme sich Mühenden die Arbeit besonders erleichtern. *F. Straus.*

Über eine neue Klasse von Verbindungen des positiv einwertigen Jods, von Dr. Heinrich Carlsohn. 63 Seiten. S. Hirzel, Leipzig 1932. Preis geh. M. 2.50.

Das Heft ist eine Habilitationsschrift, die darauf verzichtet, die eigenen Forschungsergebnisse, wie es wohl gelegentlich üblich ist, auf dem Hintergrund einer ausführlichen Monographie über das Gesamtgebiet darzustellen, sondern sich der üblichen Form einer Experimentalarbeit weitgehend anpasst. Sie schildert einleitend kurz die bekannten Tatsachen über das Auftreten des Jods als Kation und berichtet dann ausführlich und unter Mitteilung des gesamten experimentellen Materials über eine neue Klasse von Salzen des positiv einwertigen Jods, die durch ein bzw. zwei komplex gebundene Pyridinmoleküle eigentümlich stabilisiert sind und sich von einem Hydroxyd $J(Py)_2OH$ ableiten. Das letztere ist in Form seines Anhydrids zu fassen; die Salze, mit einer Reihe anorganischer und organischer Säuren, entstehen durch Umsetzung von Jod mit den betreffenden Silber- und Quecksilbersalzen bei Gegenwart der Base. Vor allem sind ihre Zerfallsreaktionen, die auf sekundäre Umwandlungen des primär entstehenden Hydroxyds beruhen, ausführlich studiert. Die Deutung der chemischen Befunde ist durch Versuche über Leitfähigkeit und Elektrolyse der Salze gestützt, die aber nach Ansicht des Verfassers noch nicht als abgeschlossen gelten können. Die Ergebnisse der Arbeit erscheinen dem Referenten vor allem für das vieldeutige Gesicht der unterhalogenigen Säuren allgemein und weiter, durch ihre Beziehung zu manchen Tatsachen aus der Chemie der organischen Jodverbindungen, wichtig. *F. Straus.*

The Kinetics of Homogenous Gas Reactions, by Louis S. Kassel. Amer. Chem. Soc. Monograph Series. 330 Seiten. The Chemical Catalog Co., New York 1932. Preis $ 6.50.

Ein lebendiges Buch. Das Temperament Kassels durchflutet jedes Fleckchen. Das verleiht dem eigentlich recht dünnen Stoff der kinetischen Theorie der Gasreaktionen neue Kraft. Präzise Einteilung und knappe Fassung bannt diese Kraft in straffe Spannung.

Nicht einverstanden bin ich mit dem Temperament des Verfassers, wenn es ihn zu einer scherzhaft-ironischen Form der Kritik verleitet (siehe z. B. S. 45, Schluss des ersten Absatzes, oder S. 66, Fussnote 39). Eine solche Tonart drückt persönliche Überlegenheit des Kritikers aus und ist daher stets zu meiden.

Sehr glücklich ist das Gewicht zwischen Theorie und Experiment verteilt: die kleinere erste Hälfte ist rein theoretisch, die zweite stärkere Hälfte bringt im Rahmen der experimentellen Darstellung nochmals eingehende Hinweise auf die Theorie, so dass man diesen Teil für sich lesen kann, ohne den theoretischen durchgearbeitet zu haben. Auch bei der Darstellung der Experimente fühlt man, dass der Verfasser die Materie von innen, als selbständiger Forscher beherrscht. Sorgfältige Stoffprüfung, sinnvolle Anordnung.

In seiner geistvollen Einleitung macht KASSEL das sympathische Bekenntnis, dass er das Buch für sich selbst geschrieben hat, um sich den Stand dieser Dinge klar zu machen. Ich glaube, dass seine Erkenntnisfreude viele Leser mitreissen und zu neuer Forschung auf dem Gebiet der Gasreaktionen anregen wird. *M. Polanyi.*

Colloid Chemistry, Theoretical and Applied, by J. ALEXANDER. Bd. III. 655 Seiten. The Chemical Catalog Co., Inc., New York 1931. Preis geb. $ 10.50.

Abgesehen von der etwas naiven Einleitung liegt hier eine kolloidchemische Technologie vor, die zwar noch nicht vollständig, aber für den deutschen Leser durch die Auswahl ihrer Beiträge sehr reizvoll und aufschlussreich ist. Da die Titel der 42 Beiträge nicht alle genannt werden können, sei lediglich auf diejenigen Arbeiten hingewiesen, die physikalisch-chemisches Interesse beanspruchen können, zunächst auf eine Arbeit von MACBAIN und ALEXANDER über Kohäsion und Adhäsion, die nach einer theoretischen Einleitung viel gesunden und praktischen Sinn verrät. Eine Zusammenstellung von CLARK über Ergebnisse von Röntgenstrahluntersuchungen an Kolloiden bringt überraschenderweise fast nur deutsches Material. RASHEVSKIS Mitteilung über spontane Dispersion kleiner flüssiger Teile bleibt in ihrer kurzen Form ohne Beispiele etwas dunkel. E. F. ARMSTRONG und H. S. TAYLOR berichten über Kontaktkatalyse; H. B. MILLER über Theoretisches und Praktisches über Adsorption am Silicagel, zum grössten Teil aus eigenen Untersuchungen. Für den Kolloidchemiker recht interessant und offenbar in Deutschland noch wenig beachtet ist die Arbeit von L. NAVIAS über Feinvermahlung von Quarz, in der grundsätzliche Fragen der mechanischen Dispergierung behandelt werden, woran sich eine Arbeit von CHWALA über Kolloidmühlen anschliesst. Hingewiesen sei noch auf eine Arbeit von STERICKER über Kolloideigenschaften von Natriumsilicatlösungen, die weniger bekanntes Zahlenmaterial bringen. Mehr historisches Interesse beansprucht eine Arbeit von ACHESON über Graphit; die übrigen Arbeiten beziehen sich auf fast alle Gebiete der kolloidchemischen Technologie. Einige Kurven sind zu klein reproduziert, so dass man die Beschriftung kaum lesen kann. Die sonstige Ausstattung ist gut. *A. Kuhn.*